

WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Izabella GROTEK

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

METODYKA BADAŃ

Wykonano analizę petrologiczną materii organicznej rozproszonej w osadach karbonu dolnego, permu górnego, triasu i jury z interwału głęb. 303,5–2343,7 m.

Podstawę analityczną pracy stanowią badania mikroskopowe, wykonane w świetle odbitym białym oraz ultrafioletowym (UV), umożliwiającym identyfikację nierozróżnialnych w świetle białym składników maceralnych grupy liptynitu. Pomiaru refleksyjności przeprowadzono w imersji na polerowanych płytkach skalnych zawierających wityrynit oraz/lub materiał wityrynitopodobny, reprezentowany głównie przez stałe bituminy oraz fragmenty zooklastów.

Ocenę dojrzałości termicznej materii organicznej, zawartej w analizowanym profilu osadów, wykonano na podstawie pomiarów zdolności refleksyjnej wityrynit i/lub bituminu. Składniki te charakteryzują się liniowym wzrostem zdolności odbicia światła wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia (por. Stach i in., 1982; Taylor i in., 1998).

Analizę przeprowadzono w imersji, przy użyciu: wzorca 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. Pomiaru wykonano na fragmentach materii organicznej o wielkości powyżej 5 mm. Wyniki pomiarów przedstawiono w formie tabelarycznej (tab. 12) obejmującej zakres pomiarów oraz ich uśrednioną wartość ($\%R_o$). Analizę ilościową przeprowadzono metodą planimetrowania powierzchni preparatów, przy skoku mikrośruby, wynoszącym 0,2 mm.

Przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 12.

Badania wykonano na mikroskopie badawczym Axio Imager firmy Zeiss z optyką ICS (Infinity Colour Corrected System), z wyposażeniem optycznym do światła odbitego oraz wyposażeniem do badań fluorescencyjnych (lampa HBO 100W/2) – zestawem mikrofotometru (Spektrometr CCD SPECTRA VISION) z systemem fotometrycznym oraz specjalistycznym oprogramowaniem PMT 200 firmy J&M GmbH do pomiarów zdolności refleksyjnej materii organicznej.

CHARAKTERYSTYKA PETROLOGICZNA MATERII ORGANICZNEJ

KARBON

Ilowce i mułowce karbonu dolnego zostały przeanalizowane w 4 próbkach, z interwału głęb. 2330,0–2343,7 m. Badane osady charakteryzują się podwyższoną koncentracją materii organicznej, której zawartość waha się w granicach 2,70–5,50% planimetrowanej powierzchni próbek (tab. 12).

Najliczniej reprezentowanym składnikiem organicznym badanych osadów karbonu dolnego są macerały grupy

wityrynit, głównie kolotelinit zarówno autogeniczny, jak pochodzący z redepozycji. Stanowią one 50–60% materii organicznej w skale. Wityrynit *in situ* ma formę soczewek (10×20 μm) oraz lamin o zmiennej grubości (10–30 μm) ułożonych zgodnie z kierunkiem warstwowania osadu. Powszechnie występują również niewielkie (do 10 μm) redeponowane ziarna wirodetrynit. Z wityrynitem współwystępują macerały grupy inertynitu (5–20%), reprezentowane przez drobny inertodetrynit, zróżnicowanej wielkości soczewki i okrucy zbudowane z masywnego semifuzyni-

Tabela 12

Analiza mikroskopowa materii organicznej w utworach karbonu dolnego – jury dolnej

Microscopic analysis of the organic matter dispersed in the Lower Carboniferous – Lower Jurassic deposits

Litostratygrafia Lithostratigraphy			Głębokość Depth [m]	Litologia Lithology	MO [%]	Witrynit Vitrinite [%]	Inertynit Intertinite [%]	AOM [%]	Bituminy stałe Solid bitumen [%]	Ro [%]	Zakres pomiarów Measuring range [%]	Liczba pomiarów Measuring number	
Jura, f. zagajska			303,5	wapienie/iłowce	13,0	40	20		40*	0,56	0,43–0,64	65	
Trias	Kajper	w.g.d.	702,6	iłowce	0,30	80	10		10	0,82	0,57–1,00	36	
			792,6	mułowce	0,20	70	20		20	0,90	0,73–1,12	28	
			815,5	mułowce	0,10	60	10	20	10	1,00	0,82–1,20	22	
			865,4	mułowce	0,10	50	15	15	20	0,97	0,80–1,26	14	
Perm	Cechsztyń	Pz2	Ca2	1889,1	mułowce	0,20	40	5	25	30	1,32	1,14–1,48	32
				1915,0	mułowce	0,10	40	10	30	20	1,34	1,06–1,55	10
				1919,7	dolomity	1,30		5	50	45	1,38	0,98–1,75	39
				1926,7	dolomity	1,50		5	50	45	1,37	1,14–1,54	54
				1927,4	wapienie/mułowce	0,10	15	20	30	35	1,40	1,12–1,74	12
		Pz1	Ca1	2309,0	wapienie	0,30	20	20	30	30	1,56	1,19–1,70	22
				2319,0	mułowce	0,10	20	20	20	40	1,60	2,22–1,80	14
				2326,5	mułowce	0,30	25	15	30	30	1,63	1,31–1,92	22
				2327,0	mułowce	1,50	10	20	30	40	1,73	1,25–2,13	39
				2330,0	iłowce/mułowce	1,60	60	10	20	10	1,70	1,32–2,12	50
Karbon			2336,0	mułowce	6,20	50	20	20	10	1,70	1,34–2,10	62	
			2341,2	iłowce/mułowce	10,0	60	5	30	5	1,70	1,27–2,00	82	
			2343,7	iłowce	3,80	60	5	5	30	1,73	1,30–2,20	54	

f. – formacja, w.g.d. – warstwy gipsowe dolne, AOM – asocjacja organiczno–mineralna typu bitumicznego, * – macerały liptynitu, R_o – średnia wartość współczynnika refleksyjności witrynitów, MO – zawartość materii organicznej określona metodą planimetrowania powierzchni próbki

f. – formation, w.g.d. – Lower Gypsum Beds, AOM – organic–mineral association of bituminous type, * – liptinite macerals, R_o – random reflectivity of vitrinite, MO – organic matter contents determined by planimetric method

tu, cienkościankowego pirofuzynitu oraz fragmentów sklerocji (fig. 42A).

W składzie materii organicznej została również wydzielona asocjacja organiczno–mineralna typu bitumicznego (fig. 42B). Tworzy ona liczne smużyste i gniazdowe skupienia, wypełnia szczeliny i pory w skale, czasami tworzy masę podstawową, w której tkwi detrytus mineralny i organiczny. Powszechnie (5–30%) współwystępuje z nią bitumin (stałe bituminy), mający formę drobnych (3–5 mm) ziaren, soczewkowatych skupień, sieci żyłek lub laminek.

W badanych osadach wizenu, najprawdopodobniej ze względu na wysoki stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej, nie stwierdzono obecności pierwotnych macerałów liptynitowych. Nie zaobserwowano również impregnacji bitumicznych.

PERM

Kompleks węglanowych i klastycznych osadów permu górnego (dolomit główny) przeanalizowano w 9 próbkach, pochodzących z interwału głęb. 1889,1–2327,0 m.

Badane utwory zawierają zmienną ilość materii organicznej, od 0,10 do 1,50% planimetrowanej powierzchni próbek, występującej najczęściej w spękaniach i szczelinach węglanów. Wyraźnie podwyższoną jej koncentrację (1,30–1,50%) obserwuje się w dolomitach z głęb. 1919,7–1926,7 m oraz mułowcach z głęb. 2327,0 m (tab. 12).

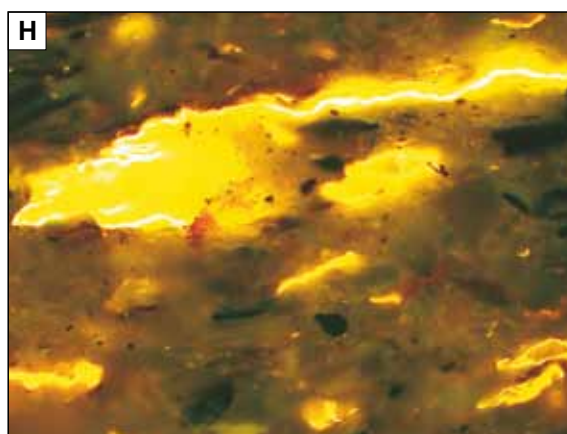
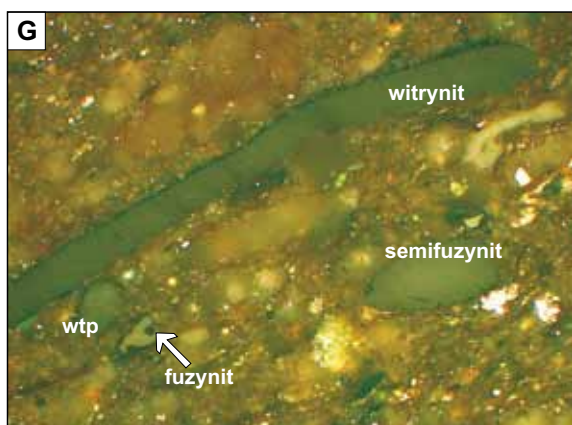
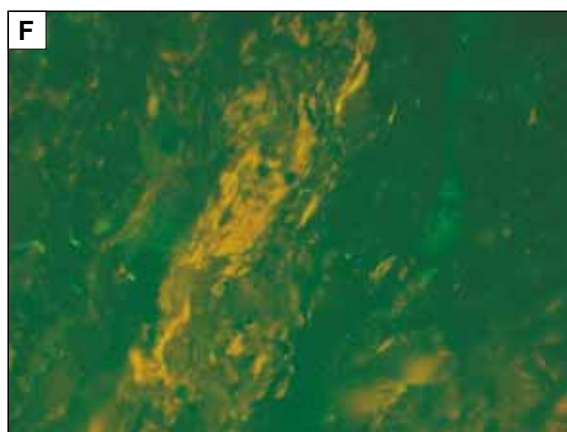
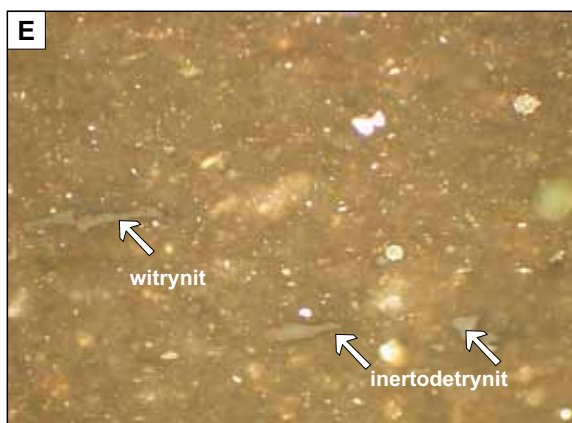
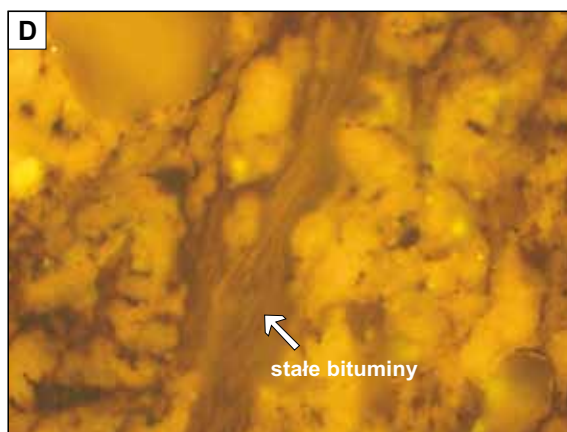
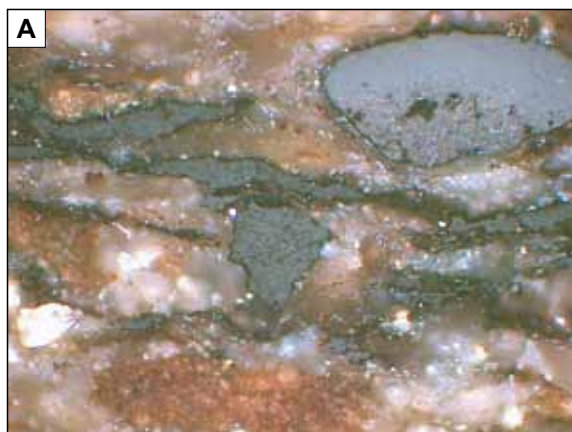
Materia organiczna występuje najczęściej w postaci cienkich lamin i drobnych soczewek (5–20 μ m grubości) oraz wypełnień szczelin, głównie stałymi bituminami (bitumin), stanowiącymi 20–40% materiału organicznego

Fig. 42. Materia organiczna w profilu utworów karbonu–jury w otworze Nieświń PIG 1

A. Karbon, wizen; głęb. 2330,0 m; światło białe, imersja. B. Karbon, wizen; głęb. 2343,7 m; światło białe, imersja; AOM – amorficzna materia organiczna. C. Perm górny, cechsztyń, Ca2; głęb. 1926,7 m; światło białe, imersja. D. Perm górny, cechsztyń, Ca1; głęb. 2309,0 m; światło UV, imersja. E. Trias, kajper, warstwy gipsowe dolne; głęb. 792,6 m; światło białe, imersja. F. Trias, kajper, warstwy gipsowe dolne; głęb. 792,6 m; światło UV, imersja. G. Jura, formacja zagajska; głęb. 303,5 m; światło białe, imersja; wtp – materiał witrynitopodobny. H. Jura, formacja zagajska; głęb. 303,5 m; światło UV, imersja

Organic matter in the profile of the Carboniferous–Jurassic sediments in the Nieświń PIG 1 borehole

A. Carboniferous, Visean; depth 2330.0 m; white light, immersion. B. Carboniferous, Visean; depth 2343.7 m; white light, immersion; AOM – amorphous organic matter. C. Upper Permian, Zechstein, Ca2; depth 1926.7 m; white light, immersion. D. Upper Permian, Zechstein, Ca1; depth 2309.0 m; UV, immersion. E. Triassic, Keuper, Lower Gypsum Beds; depth 792.6 m; white light, immersion. F. Triassic, Keuper, Lower Gypsum Beds; depth 792.6 m; UV, immersion. G. Jurassic, Zagaje Formation; depth 303.5 m; white light, immersion; wtp – vitrinite-like material. H. Jurassic, Zagaje Formation; depth 303.5 m; UV, immersion



20 μm

w skale (fig. 42C). Rzadziej spotyka się macerały grupy wityrynytu, reprezentowane głównie przez bezpostaciowy kolotelinit (0–40%) oraz inertynit, w którego skład wchodzi inertodetrynit i fuzynit. W iłowcach, mułowcach oraz przeławiceniach ilastych w węglanach występuje asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego.

Podobnie jak w przypadku osadów karbonu, w utworach permu nie obserwuje się macerałów grupy liptynytu, natomiast dość licznie spotykane są impregnacje bitumiczne fluoryzujące w kolorze brązowym (fig. 42D).

TRIAS

Klastyczne osady triasu (kajper) przeanalizowano w czterech próbkach z interwału 702,6–865,4 m. Są ubogie w materię organiczną, stanowiącą 0,10–0,30% planimetrowanej powierzchni próbek, pochodzącą w znacznym stopniu z redepozycji, często silnie utlenioną, co wpływa na jej własności refleksyjne.

Głównym składnikiem materii organicznej są macerały grupy wityrynytu *in situ* (50–80%). Występuje on w formie lamin o grubości rzędu 10 μm ; soczewek 20×50 μm , rzadziej drobnego detyrytusu (5–8 μm) (fig. 42E). Towarzyszą mu dość liczne zooklasty, macerały grupy inertynitu (10–20%), zbudowane z cienkościankowego fuzynitu, masywnego semifuzynitu i inertodetrynytu oraz ciała bituminu (10–20%). W warstwach przyspągowych kajpru zaznacza

się obecność asocjacji organiczno-mineralnej typu bitumicznego.

Liptynity są reprezentowane w ilości śladowej, głównie przez liptodetrynit. Obserwuje się natomiast dość liczne impregnacje bitumiczne (fig. 24F).

JURA

Wykonano analizę 1 próbki osadów ilasto-węglanowych z głęb. 303,5 m. Zawiera ona bardzo bogaty materiał organiczny, stanowiący około 15,0% planimetrowanej powierzchni próbki.

Jego podstawowym składnikiem są macerały grupy wityrynytu *in situ* (głównie kolotelinitu) oraz redeponowane, a także liptynytu (40%). Zarówno materiał *in situ* jak i redeponowany ma postać lamin i soczewek o zmiennej grubości od kilku do kilkuset μm oraz okruców często bardzo silnie zdyspergowanych (fig. 42G). Znaczny udział w składzie materii organicznej mają również macerały inertynitu (20%), reprezentowane głównie przez inertodetrynit, fuzynit i semifuzynit. Analizowane osady są wyraźnie wzbogacone w macerały grupy liptynytu (40%), wśród których dominuje alginity oraz liptodetrynit. Obserwuje się również mega- i mikrospory oraz fragmenty kutynitu i sklerotynitu. Fluoryzują one intensywnie w kolorze żółtym i pomarańczowym (fig. 42H).

DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ

Kompleks osadów karbonu (wizen) z interwału głęb. 2330,0–2343,7 m, zawiera dość silnie przeobrażony materiał organiczny, znajdujący się w głównej fazie generowania gazów, określonej średnią refleksyjnością wityrynytu i bituminu wynoszącą 1,70–1,73% R_o (tab. 12, fig. 43). Zaznaczyć należy, iż zarówno wityrynit, jak i bitumin wykazują wyraźną anizotropię w granicach 1,40–2,00% R_o .

Uzyskane dane wskazują na maksymalne paleotemperatury diagenety osadu rzędu 180–190°C (por. Gaupp, Batten, 1985). Analizując średnie wartości refleksyjności wityrynytu otworu Nieświń PIG 1 na tle danych z innych wierceń NW obrzeżenia Gór Świętokrzyskich, mają one wielkość pośrednią między trzonem paleozoicznym (fig. 44C; otwór Gałęzice IG 5) a dalekim obrzeżeniem (fig. 44C; otwór Opoczno PIG 2). W głównej fazie generowania gazów znajdują się skały stref Radwanów–Strawczynek oraz Nieświń–Studzianna. Na pozostałej części NW obrzeżenia występuje bardzo silnie przeobrażony materiał organiczny fazy przejrzalej (Grotek, 2008).

Średnia zdolność refleksyjna analizowanego materiału (wityrynit, bitumin) z utworów perm zmienia się od 1,34 do 1,73% R_o , wykazując wyraźną tendencję wzrostową wraz z głębokością pograżenia osadów od 1915,0 do 2327,0 m (tab. 12). Wartości te odpowiadają przejściu od fazy generowania gazów mokrych i kondensatów w najwyższych warstwach dolomitu głównego (1,34–1,40% R_o)

po główną fazę generowania gazów (1,40–1,73% R_o) (fig. 43). Dane te wskazują na maksymalne paleotemperatury diagenety rzędu 140–190°C (por. Gaupp, Batten, 1985). Podobnie jak w przypadku osadów karbonu, także w utworach cechsztyńskich średnie wartości refleksyjności wityrynytu z otworu Nieświń PIG 1 mają wartość pośrednią między bliskim (fig. 44B; otwór Podzamcze IG 1) a dalszym obrzeżeniem (fig. 44B; otwór Studzianna IG 2). W skali regionalnej obserwuje się wyraźny wzrost stopnia przeobrażenia materii organicznej z południa na północ. Obszar położony na północ od uskoku świętokrzyskiego jest bardziej dojrzały termicznie. Materiał organiczny, zawarty w skałach strefy Radwanów–Jaworzna–Łączna Zaszosie, znajduje się w fazie głównej generowania ropy naftowej. W rejonie Opoczno–Nieświń osiąga główną fazę generowania gazów, natomiast w otworze Studzianna IG 2 – fazę przejrzalej (Grotek, 2008).

Osady triasu są na ogół ubogie w materię organiczną pochodzącą, w znacznym stopniu, z redepozycji. Stopień przeobrażenia materii organicznej z utworów triasu z głęb. 702,6–865,4 m odpowiada głównej fazie generowania ropy naftowej przy średnim współczynniku refleksyjności wzrastającym wraz z głębokością pograżenia od 0,82 do 1,00% R_o (tab. 12, fig. 43), co wskazuje na maksymalne paleotemperatury diagenety rzędu 90–100°C (por. Gaupp, Batten, 1985). Rozkład średnich wartości refleksyjności wityrynytu

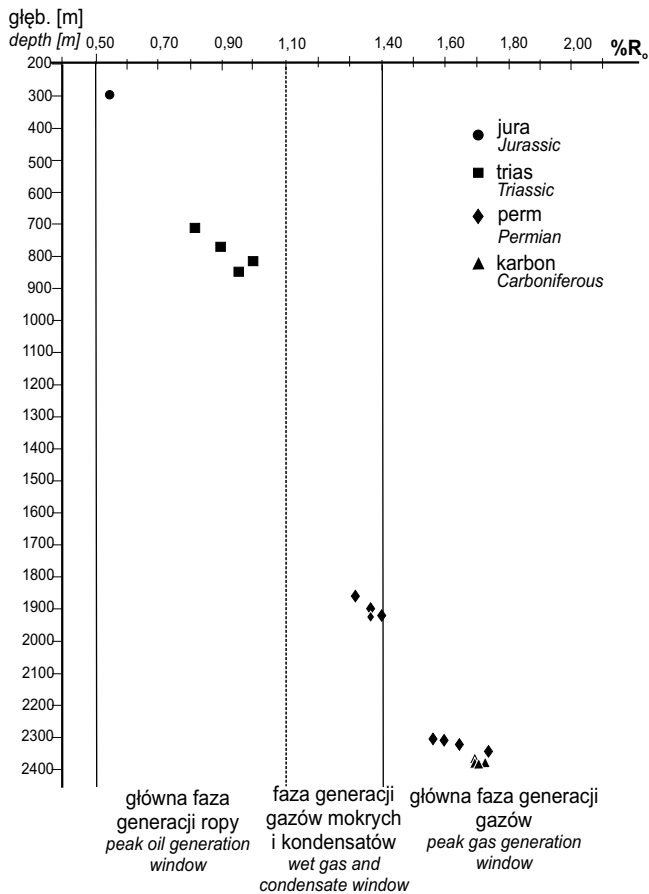


Fig. 43. Zmienność stopnia dojrzałości materii organicznej w profilu pionowym osadów karbon–jura z otworu wiertniczego Nieświń PIG 1

Values of vitrinite reflectance index versus depth in the profile of the Carboniferous–Jurassic sediments from the Nieświń PIG 1 borehole

w osadach triasu NW obrzeżenia Gór Świętokrzyskich jest zbliżony do permskiego (fig. 44A). Najsilniej przeobrażona materia organiczna występuje w osadach na północ od uskoku świętokrzyskiego i reprezentuje ona główną oraz późną fazę generowania ropy naftowej.

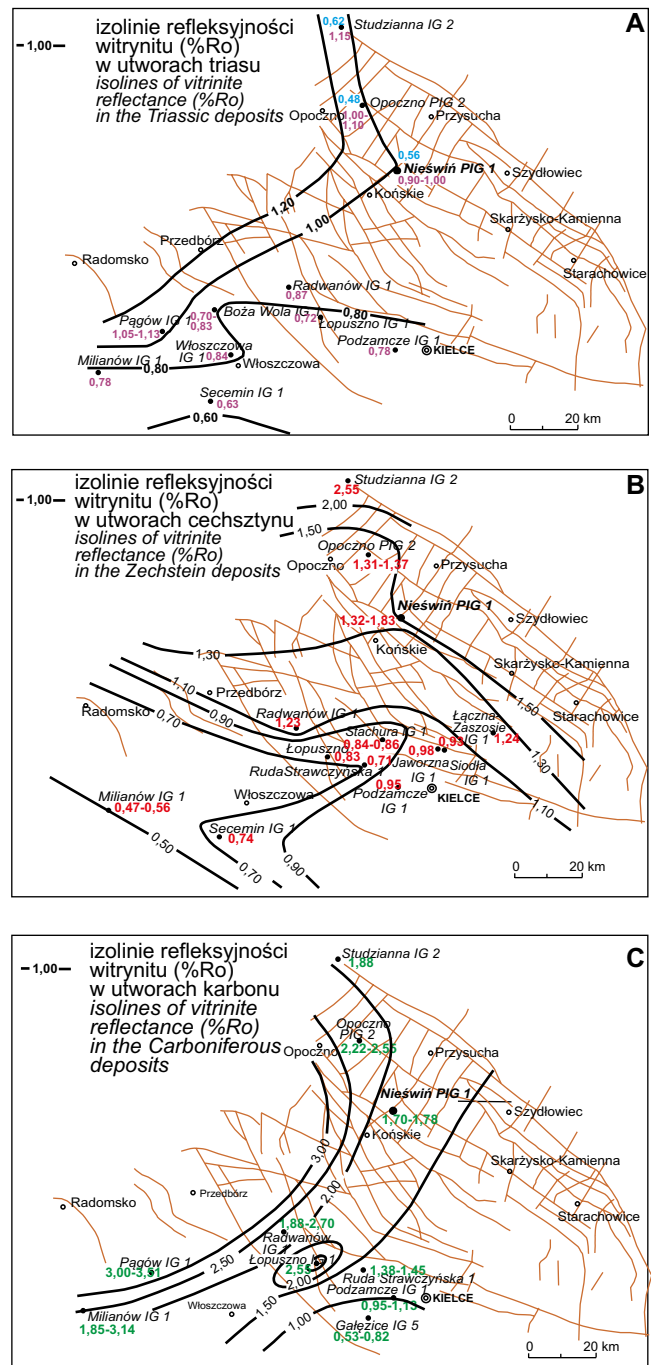
Materia organiczna zarówno *in situ*, jak i redeponowana, występuje stosunkowo obficie w terygenicznym skałach jurajskich. Zdominowana jest przez genetyczny typ humusowy, którego podstawowymi składnikami są humi-

Fig. 44. Lokalizacja profilu Nieświń PIG 1 na tle mapy refleksyjności wityrnytu w NW obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich i centralnej części niecki Nidy (wg Grotek, 2008)

A. Mapa refleksyjności dla utworów triasu i jury; B. Mapa refleksyjności dla utworów cechsztynu; C. Mapa refleksyjności dla utworów karbonu

Location of the Nieświń PIG 1 profile on the map of vitrinite reflectance in the NW part of the Holy Cross Mountains and central part of the Nida Basin (after Grotek, 2008)

A. Map of reflectance for the Triassic and Jurassic deposits; B. Map of reflectance for the Zechstein deposits; C. Map of reflectance for the Carboniferous deposits



• badane otwory wiertnicze
studied boreholes

0,90-1,00
średnie wartości refleksyjności wityrnytu w utworach triasu
medium values of vitrinite reflectance in the Triassic deposits

0,56
średnie wartości refleksyjności wityrnytu w utworach jury
medium values of vitrinite reflectance in the Jurassic deposits

0,56
średnie wartości refleksyjności wityrnytu w utworach cechsztynu
medium values of vitrinite reflectance in the Zechstein deposits

2,56
średnie wartości refleksyjności wityrnytu w utworach karbonu
medium values of vitrinite reflectance in the Carboniferous deposits

nit i wityrynit. Ten ostatni jest wykształcony w postaci homogenicznego żelokolinitu, znacznie rzadziej – melinitu o zachowanej, w różnym stopniu, strukturze komórkowej. Istotny udział mają także maceraty intertyrynytu, reprezentowane przez okruchy intertodytrynytu oraz soczewki fuzytynytu lub semifuzytynytu. Rzadziej spotykane są fragmenty sklerocji i ziarna mikro- i mikrynytu. Obecność macerałów grupy liptynytu, wskazuje na podrzędny udział materiału organicznego typu sapropelowego. Sapropel składa się z drobnodytrytycznego materiału, budującego tło skalne fluoryzujące w kolorze oliwkowym, a miejscami tworzy smużyste i gniazdowe skupienia. Niekiedy towarzyszy mu homogeniczny bitumin wykształcony w postaci laminek,

żyłek lub skorodowanych ziaren. W grupie składników lipidowych dominuje algit oraz rozproszony w osadzie liptodytrynit. Obserwuje się także fragmenty kutynyty i sklerodytrynytu.

Analizowana próbka zawiera materię organiczną w fazie generowania ciekłych węglowodorów (fig. 43). Pomierzone wartości współczynnika refleksyjności wityrynytu *in situ* wahają się od 0,43 do 0,64%, przy średniej wartości 0,56%, co wskazuje na maksymalne paleotemperaturey diagenety osadu odpowiadające 60–70°C (por. Gaupp, Batten, 1985). Odpowiada to wczesnej fazie generowania ciekłych węglowodorów.

PODSUMOWANIE

Uzyskane w wyniku analizy mikroskopowej dane pozwalają stwierdzić, iż w badanym profilu osadów za skały potencjalnie macierzyste dla generowania węglowodorów uznać można:

- osady ilaste karbonu dolnego (wizen) z bogatą zawartością (1,6–10,0%) głównie humusowej materii organicznej, znajdującej się w głównej fazie generowania gazów (1,70–1,73% R_o). W tej samej fazie znajdują się bitumiczne osady wapienia cechsztyńskiego (Ca1; 1,56–1,73% R_o);
- pojedyncze poziomy dolomitu głównego (Ca2) wzbogacone w impregnacje bitumiczne, zawierają

1,30–1,60% materii organicznej (głównie bitumin) o dojrzałości termicznej odpowiadającej fazie generowania gazów mokrych i kondensatów (1,37–1,40% R_o);

- osady warstw gipsowych dolnych zawierają materię organiczną, znajdującą się w głównej fazie generacji ropy naftowej (0,82–1,00% R_o);
- osady jury bogate w materiał organiczny (13%) zarówno humusowy, jak i sapropelowy, zawierający bardzo liczną grupę macerałów z grupy liptynytu w fazie przeobrażenia odpowiadającej głównej fazie generowania ropy naftowej (0,56% R_o).

Zbigniew SZCZEPANIK

WYNIKI BADAŃ DOJRZAŁOŚCI TERMICZNEJ MATERII ORGANICZNEJ NA PODSTAWIE WSKAŹNIKA TAI

CHARAKTERYSTYKA I ZNACZENIE METODY TAI

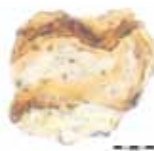
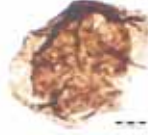
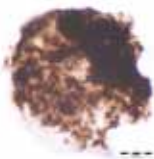
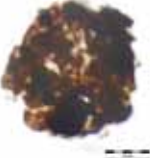
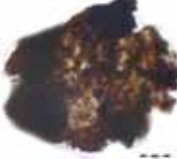
Obserwacje barw palinomorf profilu otworu wiertniczego Nieświń PIG 1 pozwalają zauważyć duże zróżnicowanie kolorystyczne pozyskanych okazów, od form żółtych poprzez okazy żółto-pomarańczowe, pomarańczowe, różne odcienie brązu do form prawie czarnych (fig. 45). Zróżnicowanie to jest wynikiem zmian termicznych, jakie przechodziła materia organiczna w swojej historii geologicznej. Proces ciemnienia substancji organicznej następuje w efekcie względnego wzbogacenia jej w węgiel, na skutek uwolnienia składników lotnych, pod wpływem dostarczonej energii cieplnej. Proces ten został udowodniony doświad-

czalnie. Ma charakter powszechny i nieodwracalny, a stopień uwęglenia jest zależny głównie od temperatury, jaką osiągnęły skały zawierające badane szczątki organiczne (Brooks, 1981). W związku z tym, obserwacje barw ścianek palinomorf mogą być wykorzystane do oszacowania maksymalnej temperatury, jaka oddziaływała na zawartą w skale substancję organiczną.

Metoda TAI polega na porównywaniu koloru palinomorf ze wzorcową skalą barw, odpowiadających różnym stopniom przemian termicznych. Nie istnieje jedna, standardowa, ogólnie akceptowana skala kolorystyczna, z którą

Fig. 45. Dojrzałość termiczna materii organicznej (TAI) w osadach jury (A), triasu (B–D), permu (E–F) i karbonu (G) z otworu Nieświń PIG 1

Thermal maturity of organic matter (TAI) in the Jurassic (A), Triassic (B–D), Permian (E–F) and Carboniferous (G) deposits from the Nieświń PIG 1 borehole

Stratygrafia <i>Stratigraphy</i>	Stadium dojrzałości termicznej <i>Stage of thermal maturity</i>	Głębokość [m] <i>Depth [m]</i>	Kolorystyka palinomorfa <i>Color of palynomorphs</i>			
jura dolna <i>Lower Jurassic</i>	stadium 3+ - 4 (okno wczesnej generacji ropy naftowej) <i>(early oil generation window)</i>	303,5	A			
trias górny kajper <i>Upper Triassic Keuper</i>	stadium 4+ - 5 (okno głównej generacji ropy naftowej) <i>peak oil generation window)</i>	604,5	B			
		789,3	C			
		881,4	D			
trias środkowy wapień muszlowy <i>Middle Triassic Muschelkalk</i>	stadium 5+ (okno kondensatu) <i>condensate window</i>	1164,0	E			
perm górny cechsztyń <i>Upper Permian Zechstein</i>	stadium 5+ - 6 (okna: kondensatu i gazowe) <i>condensate-gas window</i>	1926,4	F			
perm górny cechsztyń - strefa uskoku <i>Upper Permian Zechstein-fault zone</i>	stadium 6 (okno gazowe) <i>gas window</i>	2326,2	G			
karbon missisip <i>Carboniferous Mississippian</i>		2347,8	H			

można porównywać okazy. Różni badacze w ciągu ostatnich lat przyjmowali nieco inne skale wzorcowe i inaczej interpretowali stopień dojrzałości termicznej. Wiąże się to z faktem złożoności fizykochemicznej procesów uwęglania materii organicznej i wpływem na stopień dojrzałości materii organicznej, czynników innych niż temperatura, takich jak: czas oddziaływania, wartość ciśnienia, zawartość wody itp. W ostatnich latach można zauważyć tendencję do odchodzenia od określania paleotemperatur w °C, a wiązania ich raczej ze stadiami generacji węglowodorów. Nikt nie kwestionuje jednak faktu, że podstawowym czynnikiem, decydującym o barwie uzyskanych palinomorf, jest maksymalna temperatura osiągnięta przez skały. W niniejszym opracowaniu za wzorcową przyjęto skalę TAI AMOCO, zmodyfikowaną przez Engelhardta i in. (1992). Została ona wypracowana głównie na potrzeby przemysłu naftowego, gdzie jest wykorzystywana do określania możliwości generacji i zachowania węglowodorów w skałach. W skali AMOCO wyodrębniono sześć podstawowych przedziałów kolorystycznych, odpowiadających poszczególnym stadiom (oknom) – od materii niedojrzałej poprzez okna wczesnej i późnej generacji ropy naftowej, kondensatu oraz

gazowe po stadium materii „przejrzalej”. Skala ta została wykorzystana w niniejszym opracowaniu jako wzorzec, do którego odnoszono uzyskane pomiary.

Przedziały termiczne, określane w °C, dla poszczególnych stadiów dyskutowanych przemian (TAI), a także korelację wskaźników przemian termicznych konodontów (CAI) i refleksyjności wityritu (R_o), przedstawiono poniżej w tabeli 13. Według danych zestawionych przez K. Narkiewicz i M. Nehring-Lefeld (1993).

Przedziały paleotemperatur są tutaj zdefiniowane dosyć szeroko, co nie sprzyja jednoznacznej interpretacji stopnia przemian termicznych. W świetle niektórych danych można zakwestionować możliwość zachowywania się całych palinomorf w temperaturach przekraczających 200–230°C. W związku z tym, należy z pewną ostrożnością traktować podane w tabeli zakresy temperaturowe, szczególnie w wyższych przedziałach skali. Skala przemian termicznych TAI, po modyfikacji przez AMOCO (Engelhardt i in., 1992), jest najbardziej precyzyjna w temperaturach niższych niż 100°C. Powyżej tego zakresu sporopollenina staje się mniej podatna na zmianę barwy i paleotemperatury można określać z mniejszą dokładnością.

METODYKA BADAŃ

Próbki o wadze ok. 100 g starannie myto i kruszono ręcznie do frakcji ok. 3–8 mm, a następnie trawiono w kwasie solnym (36%) i fluorowodorowym (40%) w celu rozpuszczenia zawartych w nich substancji mineralnych. Po rozpuszczeniu materiału skalnego, uzyskaną zawiesinę poddawano wielokrotnemu płukaniu w wodzie destylowanej i dekantacji, a następnie filtrowano na filtrach z polipropylenu o średnicy oczek 15 µm. Uzyskane po przefiltrowaniu residuum poddano drugiej fazie obróbki chemicznej, polegającej na dodatkowym trawieniu w kwasie fluorowodorowym, w celu usunięcia resztek krzemionki i związków glinokrzemianowych. Ponieważ efektem ubocznym trawienia skał w kwasie fluorowodorowym jest często powstanie trudno rozpuszczalnych fluorków, kolejnym etapem maceracji było ich usuwanie za pomocą gotowania w kwasie solnym. W trakcie prac laboratoryjnych nie stosowano kwasu

azotowego ani innych utleniaczy, które mogłyby spowodować rozjaśnienie materii organicznej i zaburzyć wyniki obserwacji TAI. Kolejnym etapem przygotowania maceratu do badań było wielokrotne czyszczenie residuum poprzez płukanie i odwirowywanie w wodzie i acetonie. W ostatnim etapie pozyskany macerat poddano rozdzielaniu gęstościowemu w cieczy ciężkiej – wodnym roztworze jodków kadmowego i potasowego. Proces ten umożliwił ostateczne oddzielenie nierozpuszczonych i nieusuniętych poprzednio substancji mineralnych (zwłaszcza minerałów ciężkich). W rezultacie uzyskano skoncentrowany materiał zawierający głównie substancję organiczną o pożądanej frakcji. Po ostatecznym oczyszczeniu i zabezpieczeniu przed rozkładem otrzymano użytkowy macerat palinologiczny.

Ze wszystkich maceratów wykonano standardowe preparaty glicerynowo-żelatynowe o wymiarach 18 × 18 mm.

Tabela 13

Korelacja wskaźnika TAI z refleksyjnością wityritu i maksymalnymi paleotemperaturami za Narkiewicz i Nehring-Lefeld (1993) – uproszczone

Correlation of the TAI index with the R_o and T_{max} parametrs after Narkiewicz and Nehring-Lefeld (1993) – simplified

Stadia dojrzałości termicznej Stage of thermal maturity	TAI (AMOCO)	„Okna generacji bituminów” ”Bitumen generation Windows”	Refleksyjność wityritu Vitrinite reflectance R_o	Temperatura Temperature [°C]
A	1–3	materia „niedojrzała”	<0,8	<50–80
	4–5	stadium wczesnej generacji ropy naftowej		
B	5–5+	stadium głównej generacji ropy naftowej	0,7–0,85	50–90
C	5–6	stadium głównej generacji ropy naftowej i stadium gazowe	0,85–1,3	60–140
D	5+–6	stadium kondensatu, stadium gazowe	1,4–1,95	110–200
E	6	stadium gazowe	1,95–3,6	190–300
F	6+–7	stadium materii „przejrzalej”	>3,6	> 300

W zależności od liczebności znalezionych palinomorf i ilości otrzymanego residuum organicznego, z każdej z próbek sporządzano od 1 do maksymalnie 5 preparatów palinologicznych. Wykonane preparaty poddano mikroskopowej analizie planimetrycznej w świetle przechodzącym. W badaniach wykorzystano współpracę mikroskopu (OLYMPUS BX 51) z cyfrową kamerą video OLYMPUS SC100 i komputerem. Obrazy uzyskanych okazów zapamiętywano w postaci plików graficznych na dysku komputera, a wytypowane spośród nich wykorzystano do ilustracji późniejszego opracowania.

Obserwacje mikroskopowe prowadzono przy powiększeniach 200–1200. Fotografie wykonywano z użyciem obiektywu X 40, bez użycia cieczy immersyjnej, z użyciem filtra OLYMBUS LBD, który zbliża parametry światła do

świata dziennego. W przypadku wszystkich obserwowanych i fotografowanych okazów stosowano identyczne ustawienia przesłony, położenia kondensora i intensywności oświetlenia. W wypadku fotografowanych okazów korzystano z funkcji automatycznej korekty koloru tła do światła białego, co pozwoliło ograniczyć efekt zaburzeń, związanych z niejednorodnością i grubością medium glicero-żelatyny, używanej do przygotowywania preparatów mikroskopowych. Dane kolorystyczne porównywano z oryginalnymi wzorcami skali TAI AMOCO. W każdym z badanych preparatów wykonywano co najmniej 20 pojedynczych analiz. Obrazy wykorzystane do ilustracji opracowania, z racji ograniczeń wynikających z jakości druku, nieco odbiegają od obrazu widzianego w mikroskopie, ale skala zmian kolorystycznych jest dobrze widoczna.

WYNIKI BADAŃ

Najstarsza z próbek, w których analizowano stopień dojrzałości termicznej, pochodziła z osadów karbońskich, z głęb. 2347,8 m (fig. 45H). W wykonanych preparatach znajdowano bardzo liczne okruchy materii organicznej złożone jednak z grubościenną materią wityrynitową, nieprzydatną do analiz TAI. Pośród bardzo licznych fragmentów czarnego kerosenu, niezwykle rzadko znajdowano fragmenty nieoznaczalnych palinomorf barwy ciemnobrązowej, które pozwoliły określić stopień dojrzałości jako stadium 6 skali TAI AMOCO (okno generacji gazu ziemnego, zwane w skrócie „oknem gazowym”). Takie dane sugerują, że maksymalne temperatury oddziałujące na skały i zawartą w nich materię organiczną, były zbliżone, a być może nawet przekraczały 200°C. Pewnym ograniczeniem, które należy uwzględnić, analizując uzyskane dane, jest fakt, że możliwe do „pomiaru” szczątki palinomorf są bardzo nieliczne, bardzo źle zachowane i nie ma pewności, iż są autochtoniczne. Jednak obserwacja całości uzyskanego materiału i brak jakichkolwiek fragmentów o niższym stopniu dojrzałości termicznej, uwiarygodnia taką ocenę.

Z miąższego profilu osadów permskich zbadano dwie próbki: pierwszą z głęb. 2326,2 m (wapień cechsztyński), w pobliżu strefy uskokowej, nasuwającej osady karbońskie na perm, a drugą z głęb. 1926,4 m, przy spągu osadów drugiego cyklotemu (dolomit główny). Pomiedzy obiema próbkami występuje znaczna różnica w składzie i dojrzałości termicznej materii organicznej. Próbką z głęb. 2326,2 m (fig. 45G) zawiera bardzo liczną czarną materię typu wityrynitowego, bardzo zbliżoną do tej, jaka występuje w osadach karbonu. Podobnie, jak w przypadku próbki karbońskiej, jedynie nieliczne fragmenty palinomorf nadawały się do określenia wskaźnika TAI i wskazywały na stadium 6 skali TAI AMOCO („okno gazowe”). Wydaje się nawet, że znajdowane tu szczątki palinomorf są nawet nieco ciemniejsze, od karbońskich. Być może jest to związane z obecnością strefy tektonicznej.

Próbka z głęb. 1926,4 m (fig. 45F) ma nieco odmienny charakter. Znajdowane tu fragmenty materii organicznej są również stosunkowo liczne, jednak w porównaniu z prób-

kami pobranymi z głębszej partii wiercenia, występuje wśród nich więcej cienkościennych fragmentów palinomorf. Bardzo zły stan zachowania materiału organicznego (zniszczenia mechaniczne) może sugerować, że przynajmniej częściowo jest on redeponowany. Obserwacje koloru ścianek fragmentów palinomorf, wskazują na wysoki, ale wyraźnie niższy niż w próbkach wcześniej opisywanych, stopień przemian termicznych. Cechą charakterystyczną znajdujących tu fragmentów palinomorf jest zróżnicowanie barw różnych fragmentów jednego okazu w zależności od jego grubości. Taki stan zachowania palinomorf może wskazywać na tzw. „okno kondensatu”, czyli stadium 5+ skali TAI AMOCO. Część (? redeponowana) znalezionych i obserwowanych fragmentów organicznych wskazuje na jeszcze wyższe – gazowe stadium dojrzałości termicznej. Zgodnie z danymi zestawionymi przez K. Narkiewicz i M. Nehring-Lefeld (1993), mogłoby ono odpowiadać temperaturom ok. 150–190°C.

W próbce z głęb. 1164,0 m (wapień muszlowy dolny; fig. 45E) został rozpoznany ubogi zespół palinomorf o brązowej barwie. Charakterystyczną cechą okazów jest bardzo wyraźna zależność pomiędzy grubością ścianek i/lub elementów urzeźbienia palinomorf a odcieniem koloru brązowego. Zmienność odcieni brązu obserwowanego materiału pozwala określić przedział przemian termicznych na „okno kondensatu”, czyli stadium 5+ skali TAI AMOCO, co wskazuje na paleotemperature z przedziału 100–140°C.

Próbka z głęb. 881,4 m (kajper, warstwy gipsowe dolne; fig. 45D) zawiera nieliczny zespół słabo zachowanych palinomorf, charakteryzujących się dość jednolitymi kolorami od jasnobrązowych do brązowych. Grubsze fragmenty błon komórkowych nie wybarwiają się już tak intensywnie na kolor ciemnobrązowy, jak w materiale pochodzącym z wapienia muszlowego. Taki stan zachowania wskazuje na okno głównej generacji ropy naftowej, czyli odpowiada stadium od 4+ do 5 skali TAI AMOCO. Maksymalne temperatury, oddziałujące na skałę, zbliżały się, ale raczej nie przekraczały 100°C.

Próbka z głęb. 789,3 m (kajper, warstwy gipsowe dolne; fig. 45C), zawiera bogaty zespół dobrze zachowanych miospor o barwach od jasnobrązowych do brązowych. Dojrzałość termiczna materii organicznej jest podobna jak w próbce opisanej powyżej i odpowiada przedziałowi od 4+ do 5 skali TAI AMOCO, czyli oknu głównej generacji ropy naftowej. W porównaniu z próbką z głęb. 881,4 m materiał organiczny wydaje się być tu nieco jaśniejszy, sugerujący paleotemperatury rzędu 60–80°C.

Próbka z głęb. 604,5 m (kajper, warstwy gipsowe górne; fig. 45B), wskazuje na podobny stopień dojrzałości, jaki rozpoznano na głęb. 789,3 m. Barwy występujących tutaj mikroszczątków, chociaż dalej reprezentują stadium głównej generacji ropy naftowej, wydają się być nawet odrobinę

ciemniejsze niż w próbce z głęb. 789,3 m, a bardziej zbliżają się do tej z głęb. 881,4 m. W przedziale temperatur poniżej 100°C materia organiczna jest szczególnie wrażliwa na zmiany kolorystyczne. Prawdopodobnie jakieś inne lokalne czynniki spowodowały tę niewielką anomalię zabarwienia.

Ostatnia z badanych próbek, pochodząca z głęb. 303,5 m (jura dolna, formacja zagajska; fig. 45A), zawiera liczne sporomorfy o barwach od ciemnożółtych do pomarańczowych. Są to najjaśniejsze barwy palinomorf stwierdzone w całej miększej sekwencji osadów w profilu otworu Nieświń PIG 1. Takie spektrum kolorystyczne wskazuje na okno wczesnej generacji ropy naftowej, odpowiadające stadium od 3+ do 4 skali TAI AMOCO i temperaturom tylko nieznacznie przekraczającym 50°C.

PODSUMOWANIE

Sekwencja zmian dojrzałości termicznej w profilu otworu Nieświń PIG 1 obejmuje bardzo szerokie spektrum zmian kolorystycznych: od żółtych po prawie czarne i wskazuje na stały, kierunkowy wzrost dojrzałości termicznej wraz z głębokością. Obserwowany trend obejmuje stadia od wczesnej generacji ropy po stadium gazowe, sugerując, że główną przyczyną różnicowania kolorystycznego ścianek palinomorf był wzrost głębokości pogrzebienia. Jednak nie można tutaj wykluczać czynnika intensyfikacji

strumienia ciepłego, związanego z orogenezą waryscyjską. Być może pierwotnie, jeszcze przed osadzeniem się miększej serii permsko-mezozoicznej, osady karbońskie osiągnęły już wysoki stopień dojrzałości termicznej, który nie uległ dalszej modyfikacji po pograżeniu ich na znaczną głębokość. Rozstrzygnięcie tej kwestii wydaje się kluczowe z punktu widzenia analizy możliwości występowania węglowodorów (gazu ziemnego) w seriach karbońskich, zawierających bogate zespoły szczątków organicznych.

Ewa KLIMUSZKO

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MATERII ORGANICZNEJ

WSTĘP

W otworze Nieświń PIG 1 badania geochemiczne materii organicznej przeprowadzone były dla utworów permu górnego i triasu górnego. Ich podstawowym celem było określenie stopnia przeobrażenia materii organicznej w aspekcie macierzystości skał dla ropy i gazu.

Wykonano szczegółowe analizy geochemiczne związków labilnych, wydzielonych z materii organicznej, w tym oznaczenia zawartości węgla organicznego, ilościowe oznaczenie bituminów, 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, były przeprowadzone 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 permu i triasu.

Analizy geochemiczne do tego opracowania były wykonywane w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG.

METODYKA BADAŃ

OZNACZENIE ZAWARTOŚCI WĘGLA ORGANICZNEGO I FRAKCJI BITUMINÓW

W rozdrobnionym materiale skalnym, o frakcji 0,2 mm, zawartość całkowitego węgla organicznego (TOC) określono

metodą miareczkowania kulometrycznego na aparacie Strohleina. Jednocześnie próbki były poddane ekstrakcji bitumin z zastosowaniem aparatu Soxhleta, używając dichlorometanu jako rozpuszczalnika. Składniki labilne, otrzymane w wyniku ekstrakcji skał, były rozdzielane na

poszczególne frakcje węglowodorowe przy użyciu chromatografii kolumnowej (kolumny szklane) z zastosowaniem SiO_2 i Al_2O_3 jako absorbentów w proporcji 2:3 obj. do 1:3 obj. przy wykorzystaniu odpowiednich eluentów (heksan, benzen, etanol). Frakcję węglowodorów nasyconych uzyskano, używając jako eluentu heksan. Węglowodory aromatyczne oddzielono z całej masy próbki, wypłukując je benzenem, natomiast frakcję związków heterogenicznych wydzielono, stosując mieszaninę etanol/benzen w proporcji 1:1 obj.

ANALIZA FRAKCJI WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH I AROMATYCZNYCH

Analizy frakcji węglowodorów nasyconych metodą chromatografii gazowej, sprzężonej ze spektrometrią masową, przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem spektrometrem masowym GC/MSD firmy Hewlett-Packard. We frakcji tej oznaczano zawartość n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych metodą wzorca wewnętrznego, jak również wykonywano jakościową analizę biomarkerów grupy terpanów i steranów.

Analiza zawartości n-alkanów i izoprenoidów (farmezanu – 2, 6, 10-trimetylododekanu; pristanu – 2, 6, 10, 14-tetrametylopentadekanu i fitanu 2, 6, 10, 14-tetrametyloheksadekanu) została wykonywana w roztworze squalanu, który jest stosowany jako wzorzec wewnętrzny do testowania czasu retencji. Rozpuszczalnikiem jest izooktan. Otrzymany roztwór poddawano rozdzielaniu na niepolarną kolumnie kapilarnej HP-1 o długości 24 metrów i średnicy 0,2 mm z zastosowaniem 0,33 mikronowego filmu z dimetylopolisiloksanu. W trakcie analizy stosowano wzrost temperatury o $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Temperatura wyjściowa wynosiła 100°C , natomiast końcowa 300°C . Detektor spektrometr mas pracował w temperaturze 280°C . Krzywe wzorcowe dla każdego z n-alkanów jak również dla izoprenoidów wykonano na bazie czystych substancji firmy Larodan AB.

Chromatogramy otrzymane w wyniku analizy frakcji węglowodorów nasyconych poddano identyfikacji na bazie czasu retencji pików. Dokonano automatycznych obliczeń zawartości każdej z analizowanej substancji, przyjmując za

podstawę proporcjonalność stężenia danej substancji w ekstrakcie do powierzchni jej pików.

Roztwory izooktanowe frakcji węglowodorów nasyconych poddano również analizie na obecność związków z grupy steranów i terpanów. Analizę przeprowadzono przy użyciu kolumny kapilarnej o tych samych parametrach, w identycznych warunkach temperaturowych, jak omówiona powyżej analiza n-alkanów.

Detektor spektrometr mas pracował w systemie SIM (Single Ion Monitoring), monitorując masy 177, 191, 217, 218 amu w temperaturze 280°C . Z zarejestrowanych na chromatogramach związków typu steranów i terpanów wydzielono każdy z monitorowanych jonów, przedstawiając go jako oddzielny fragmentogram wraz z raportem integracyjnym.

Analizę frakcji węglowodorów aromatycznych przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem spektrometrem mas GC/MSD firmy Hewlett-Packard. Oznaczono zawartość bifenylu, dibenzofuranu, dibenzotiofenu, fenantrenu, fluorantenu, pirenu, chryzenu i metylofenantrenów.

Frakcję węglowodorów aromatycznych rozpuszczono w roztworze dichlorometanu. Otrzymany roztwór poddano rozdzielaniu na niepolarną kolumnie kapilarnej HP-5 o długości 25 m, średnicy 0,2 mm z filmem $0,33\ \mu\text{m}$ 5%-difenylo-95%-dimetylopolisiloksanu. Zastosowano programowanie temperatury: 70°C początkowa, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ do 200°C i $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ do 300°C . Detektor spektrometr mas pracował w temperaturze 280°C w trybie SIM (Single Ion Monitoring), monitorując masy charakterystyczne dla analizowanych związków.

Wykonano krzywe wzorcowe dla fenantrenu, fluorantenu, pirenu i chryzenu na bazie atestowanego roztworu standardowego PM-612 firmy ULTRA Scientific. Chromatogramy otrzymane w wyniku analizy frakcji węglowodorów aromatycznych poddano identyfikacji, wykorzystując czasy retencji i masy charakterystyczne dla poszczególnych związków. Dokonano także automatycznych obliczeń zawartości każdego z analizowanych związków.

Analizę jonową węglowodorów aromatycznych wykonano w warunkach identycznych z opisanymi warunkami analizy identyfikacyjnej. Detektor spektrometr mas pracował w temperaturze 280°C w trybie SIM monitorując masy 170, 178, 184, 192, 198 amu.

ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

Utwory permu górnego, opracowywane całościowo, zawierają zróżnicowaną ilość węgla organicznego od 0,01% do maksymalnie 1,35%. Uwzględniając węglanowy charakter sedymentacji, można uznać te utwory generalnie za „biedne” i „słabe” skały macierzyste dla generowania węglowodorów ciekłych, gdyż wyższa ilość węgla organicznego występuje jedynie punktowo (por. Peters, 1986; fig. 46). Ilość bituminów jest mała (średnio 0,010%).

Rozpatrując poszczególne cykle w pionowym profilu utworów cechsztynu można stwierdzić, iż w utworach wapienia cechsztyńskiego (Ca1) ilość węgla organiczne-

go waha się od 0,62% do 0,17%, przy czym niższa zawartość węgla organicznego jest przy stropie tych osadów. Ilość bituminów w tych utworach nie jest duża. Udział węglowodorów w składnikach labilnych w tych utworach jest duży, natomiast żywic i asfaltenów – mały (fig. 47). We frakcji węglowodorowej, pochodzącej z utworów Ca1, ilość węglowodorów nasyconych jest w przewadze nad ilością węglowodorów aromatycznych (fig. 47). Bituminy wydzielone z utworów Ca1 charakteryzują się wysokim współczynnikiem migracji (jest to stosunek ilości węglowodorów w skale do ilości węgla or-

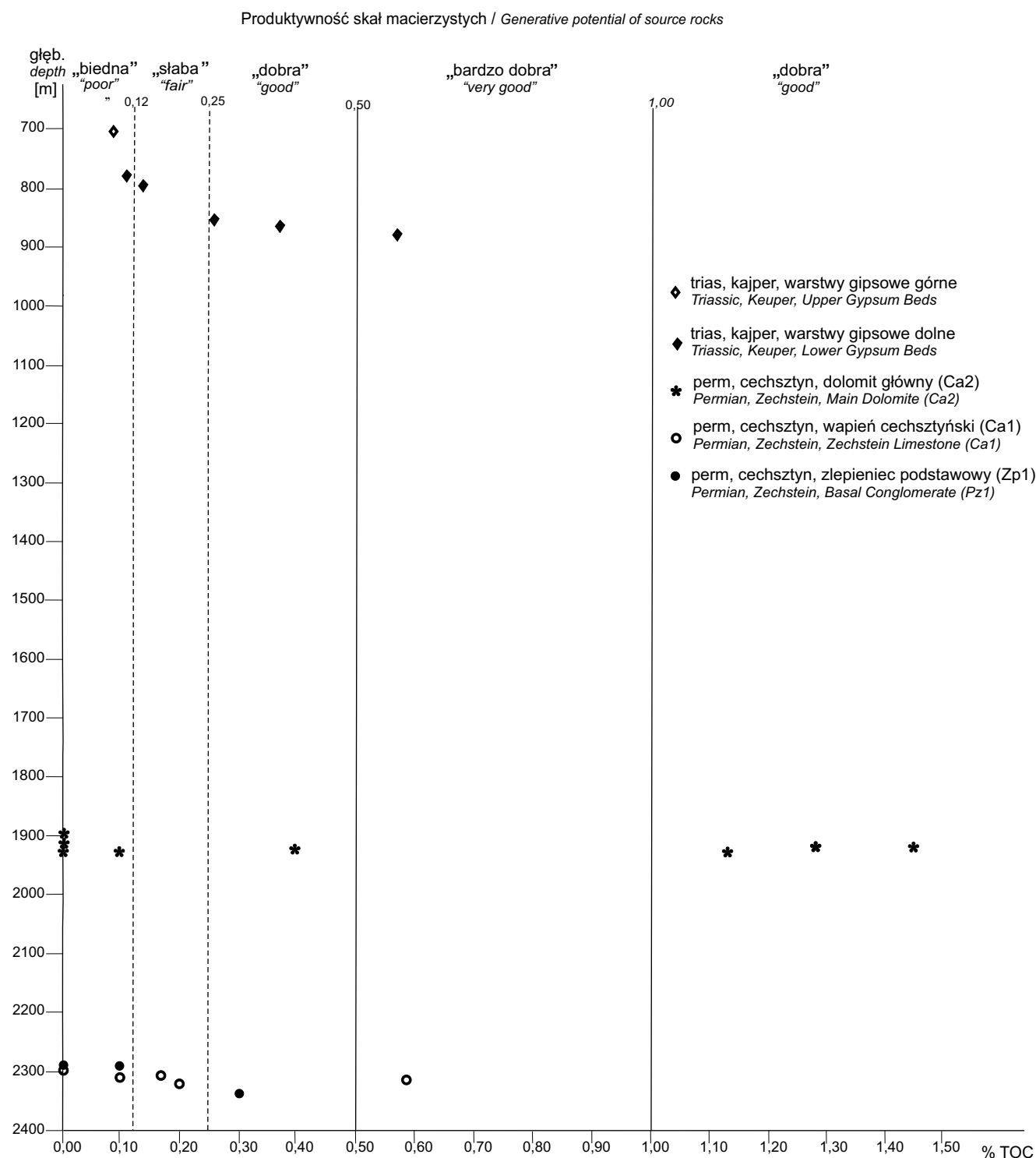


Fig. 46. Zawartość procentowa węgla organicznego w utworach permu i triasu oraz ocena produktywności skał macierzystych wg Petersona (1986) w otworze Nieświń PIG 1

TOC [%] content in the Permian and Triassic deposits and assessment of source rocks generative potential after Peterson (1986) in the Nieświń PIG 1 borehole

ganicznego), czyli są epigenetyczne z osadem (Gondek, 1980).

W utworach dolomitu głównego (Ca2) z otworu Nieświń PIG 1 zawartość węgla organicznego jest duża, choć nierównomiernie rozmieszczona. Minimalna ilość węgla to 0,40%, a maksymalna – 1,35 % (tab. 14). Utwory te można

uznać za „dobre” skały macierzyste do generowania węglowodorów. W utworach tych występuje mała ilość bituminiów, w których frakcja węglowodorów jest większa niż frakcja żywicy i asfaltenów. W składzie węglowodorów związki nasycone są w przewadze nad węglowodorami aromatycznymi (fig. 47).

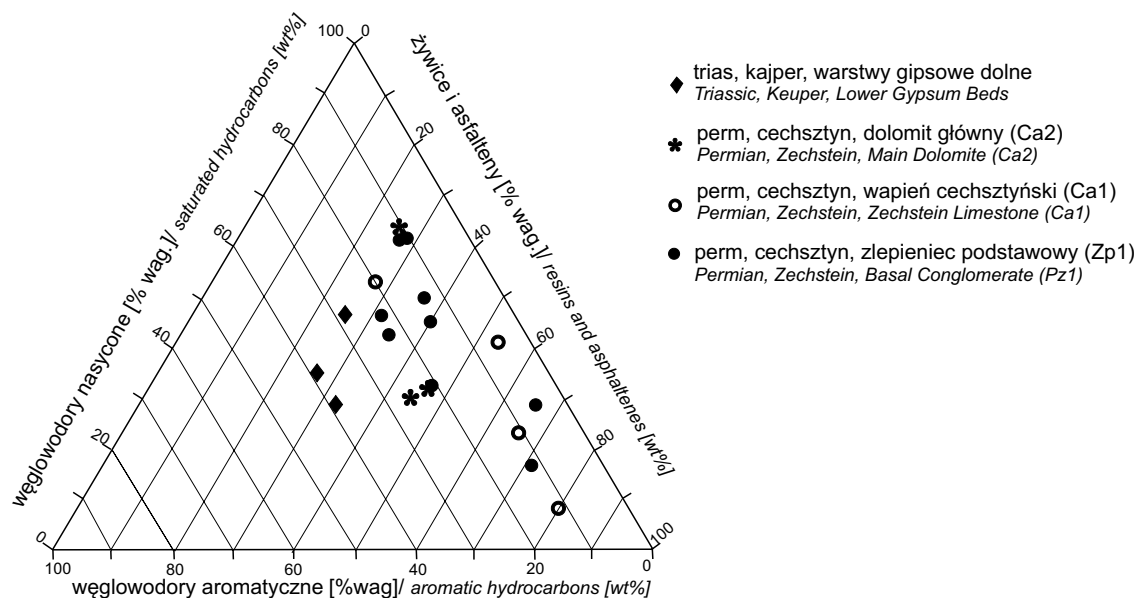


Fig. 47. Skład grupowy bituminów w osadach permu i triasu w otworze Nieświń PIG 1

Group composition of bitumens in the Permian and Triassic deposits in the Nieświń PIG 1 borehole

Tabela 14

Dane geochemiczne z materii organicznej w osadach permu i triasu w otworze Nieświń PIG 1

Geochemical data for the organic matter in the Permian and Triassic deposits in the Nieświń PIG 1 borehole

Głębokość Depth [m]	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Zawartość bituminów Bitumen content [%]	Zawartość TOC TOC content [%]	Zawartość węglowodorów w bituminach Hydrocarbons content in bitumen [%]	Zawartość węglowodorów w skale Hydrocarbons content in rock [%]	Zawartość węglowodorów nasyconych Saturated hydrocarbons content [%]	Zawartość węglowodorów aromatycznych Aromatic hydrocarbons content [%]	Zawartość żywicy i asfaltenów Resins and asphaltens content [%]	Współczynnik migracji Migration indicator
702,6	tg, wgg	iłowiec	0,004	0,09	?	?	?	?	?	?
776,6		iłowiec	0,009	0,11	?	?	?	?	?	?
792,5	trias górny,	iłowiec	0,008	0,14	?	?	?	?	?	?
815,5	warstwy gipsowe dolne	iłowiec	0,009	0,26	?	?	?	?	?	?
852,6		iłowiec	0,023	0,32	73,4	0,019	34,5	38,9	26,6	0,059
865,4		iłowiec	0,027	0,37	67,5	0,002	29,0	38,5	32,5	0,005
876,2		iłowiec	0,146	0,57	75,9	0,111	47,8	28,1	24,1	0,195
1904,5		wapień	0,004	0,01	64	0,003	50	14	36	0,300
1909,0		wapień	0,002	0,01	54	0,001	33	21	46	0,100
1915,0	perm loping,	mułowiec	0,007	0,01	74	0,005	61	13	26	0,500
1919,7	dolomit	dolomit	0,013	1,28	73,2	0,009	62,2	11	26,8	0,007
1920,3	dolomit	dolomit	0,015	0,40	54,1	0,008	31,9	22,2	45,9	0,020
1924,0	plytowy (Ca2)	mułowiec	0,011	0,10	75	0,008	64	11	25	0,080
1926,3		dolomit	0,011	1,35	56,2	0,006	30,2	26,0	43,8	0,004
1926,7		dolomit	0,021	1,16	60,1	0,011	45,3	14,8	39,9	0,009
1927,4		wapień i mułowiec	0,006	0,01	65	0,004	42	23	35	0,400
2286,6		wapień	0,003	0,01	69	0,002	47	22	31	0,200
2294,0		wapień	0,003	0,10	35	0,001	29	6	65	0,010
2296,3	perm loping,	dolomit	0,007	0,17						
2299,5	wapień	wapień	0,002	0,01	47	0,001	41	6	53	0,100
2309,0	wapień	wapień	0,003	0,10	34	0,001	23	11	66	0,010
2319,0	cechsztyński (Ca1)	mułowiec	0,007	0,20	20	0,001	8	12	80	0,005
2325,4		dolomit	0,037	0,62	72,4	0,027	52,3	20,1	27,6	0,044
2326,5		mułowiec	0,028	0,30	29	0,008	17	12	71	0,027

tg – trias górny/Upper Triassic, wgg – warstwy gipsowe górne/Upper Gypsum Beds, zawartość węglowodorów w skale/hydrocarbons content in rock [%] – udział procentowy węglowodorów w przeliczeniu na skały (wg Gondek, 1980)/percentage of hydrocarbons in conversion to rock (after Gondek, 1980), współczynnik migracji/migration indicator – stosunek zawartości węglowodorów wysycających w skale do zawartości węgla organicznego (TOC) (wg Gondek, 1980)/ratio of saturating hydrocarbons in rock to TOC content, ? – brak danych/no data

Utwory kajpru zawierają małą ilość węgla organicznego i małą ilość bituminów. Wyjątek stanowią osady warstw gipsowych dolnych, w których odnotowuje się dużą zawartość bituminów. W bituminach występuje duża ilość węglowodorów, a mała – żywicy i asfaltenów. Węglowodory

wydzielone z tych utworów wykazują zróżnicowanie pod względem zawartości węglowodorów nasyconych i aromatycznych (fig. 47). Składniki labilne, które tu występują, charakteryzują się wysokim współczynnikiem migracji, są więc epigenetyczne z osadem (tab. 14).

ŚRODOWISKO DEPOZYCJI MATERII ORGANICZNEJ I JEJ STOPIEŃ DOJRZAŁOŚCI

Krzywe dystrybucji n-alkanów, wydzielonych z dolnej części wapienia cechsztyńskiego (Ca1), wykazują obecność głównie związków o krótkich łańcuchach i parzystej liczbie węgla n-C₂₀ i związków n-C₂₃, pochodzących z rozpadu bakterii (por. Tissot, Welte, 1978; fig. 48A, C; tab. 15). Próbkę z głęb. 2325,4 m (fig. 48B) wyróżnia się regularnym przebiegiem krzywej dystrybucji n-alkanów z maksimum zawartości n-alkanu C₁₈ i dużą ilością n-alkanu C₁₉ (fig. 48B).

N-alkany wydzielone z materii organicznej, otrzymanej z próbek pobranych z wyższej części kompleksu wapienia cechsztyńskiego, wykazują, że materia ta uległa znacznej biodegradacji, na co wskazuje przebieg krzywej dystrybucji ze szczątkowymi ilościami większości związków (fig. 48B, E, F). Występowanie n-alkanów o parzystej liczbie węgla w łańcuchu, wyższej niż C₂₀ także świadczy o zjawisku biodegradacji, gdyż są to związki charakterystyczne dla szczątków sinic (Maliński, Witkowski, 1988).

Krzywe dystrybucji n-alkanów, wydzielonych z dolnej części dolomitu głównego (Ca2), mają regularny przebieg, a maksimum zawartości n-alkanów przypada na związki o łańcuchach C₂₀ i C₁₉, przy stałym wysokim udziale związków o łańcuchu C₁₈ (fig. 48G–J). Na uwagę zasługuje liczne występowanie związków o łańcuchu C₁₇. Przebieg tych krzywych dystrybucji wskazuje, że badana materia organiczna jest bardziej przeobrażona. Krzywe dystrybucji n-alkanów, wydzielonych z wyższej części Ca2 mają mniej regularny przebieg (fig. 48K, L), wskazujący na większą biodegradację.

Warunki środowiska, w których tworzyła się materia organiczna podczas sedymentacji osadów permu górnego, oznaczone dla utworów wapienia cechsztyńskiego i dolomitu głównego były redukcyjne, o czym świadczy przewaga zawartości izoprenoidu i-C₂₀ (fitan) nad ilością izoprenoidu i-C₁₉ (pristan; tab. 15). Ilościowa przewaga n-alkanu C₁₇ nad izoprenoidem i-C₁₉ sugeruje, że utwory permu górnego powstały w warunkach otwartego morza (Klimuszek, 2008).

Stopień przeobrażenia materii organicznej przedstawia wyliczona wartość współczynnika CPI (Carbon Preference Index). W pracy wykorzystano system przeliczania wartości CPI_{Tot}, CPI_{17–23} i CPI_{25–31} wg Kotarby i in. (1994).

Wartość wskaźników CPI_{Tot}, CPI_{17–23} i CPI_{25–31} dla analizowanych utworów wskazuje, iż materia organiczna generalnie jest przeobrażona. W wielu przypadkach wartość współczynnika CPI_{17–23} jest poniżej jedności (0,98–0,72), co potwierdza występowanie większej ilości związków o parzystej liczbie węgla w cząsteczce, pochodzących z rozpadu bakterii (tab. 15).

Rozkład n-alkanów w utworach warstw gipsowych dolnych wykazuje zróżnicowanie. W próbce z głęb. 876,2 m rozkład jest asymetryczny, z maksimum przypadającym na związki z n-alkanem C₁₇ (fig. 49A), co sugeruje, iż jest to przeobrażony materiał pochodzenia morskiego. Liczne występowanie związków o parzystej liczbie węgla, świadczy o obecności bakterii w wyjściowym materiale. Rozkład n-alkanów w próbce z głęb. 852,6 m jest bardziej regularny z maksimum przypadającym na związki z n-alkanami C₂₂ i C₂₃ (fig. 49B). Wskazuje on, że materiałem źródłowym były algi i bakterie. Materia organiczna jest słabiej przeobrażona niż w próbce głębszej (tab. 14). Stosunkowo wysoka zawartość związków z n-alkanami C₂₅ i C₂₇ pozwala sądzić, iż w materii organicznej jest obecny materiał humusowy autogeniczny, a także doniesiony.

Analiza biomarkerów z grupy terpanów z materii organicznej z utworów permu górnego i triasu górnego pozwoliła stwierdzić, iż oznaczone triterpany wykazują znaczne zróżnicowanie dystrybucji. W utworach z permu górnego (wapień podstawowy i dolomit główny) w grupie terpanów związki pentacykliczne (hopany) są znacznie obfitsze niż związki tricykliczne. Natomiast w utworach triasu górnego (warstwy gipsowe dolne), w próbce głębszej, w składzie triterpanów obserwuje się występowanie dużej ilości związków tricyklicznych i mniejszej ilości związków pentacyklicznych. Ze względu na stosunkowo niski udział związków tetracyklicznych, pochodzących z rozkładu roślin wyższych, można stwierdzić, iż duża ilość związków tricyklicznych w osadach warstw gipsowych dolnych, jest związana z dużą dojrzałością tej materii organicznej (tab. 16). Wśród hopanów maksimum zawartości, w tej partii osadów, osiąga związek C₂₉H (17a21b)-norhopan, przewyższając zawartość C₃₀H-hopanu. Homohopany C₃₁–C₃₅ reprezentują malejący szereg, co pozwala sądzić, iż materia organiczna osadzała się w facji skał klastycznych. Uw-

Fig. 48. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych w permskich utworach wapienia cechsztyńskiego (A–F) i dolomitu głównego (G–L) w otworze Nieświń PIG 1

Distribution of n-alkanes and isoprenoides in the Permian deposits of the Zechstein Limestone (A–F) and Main Dolomite (G–L) in the Nieświń PIG 1 borehole

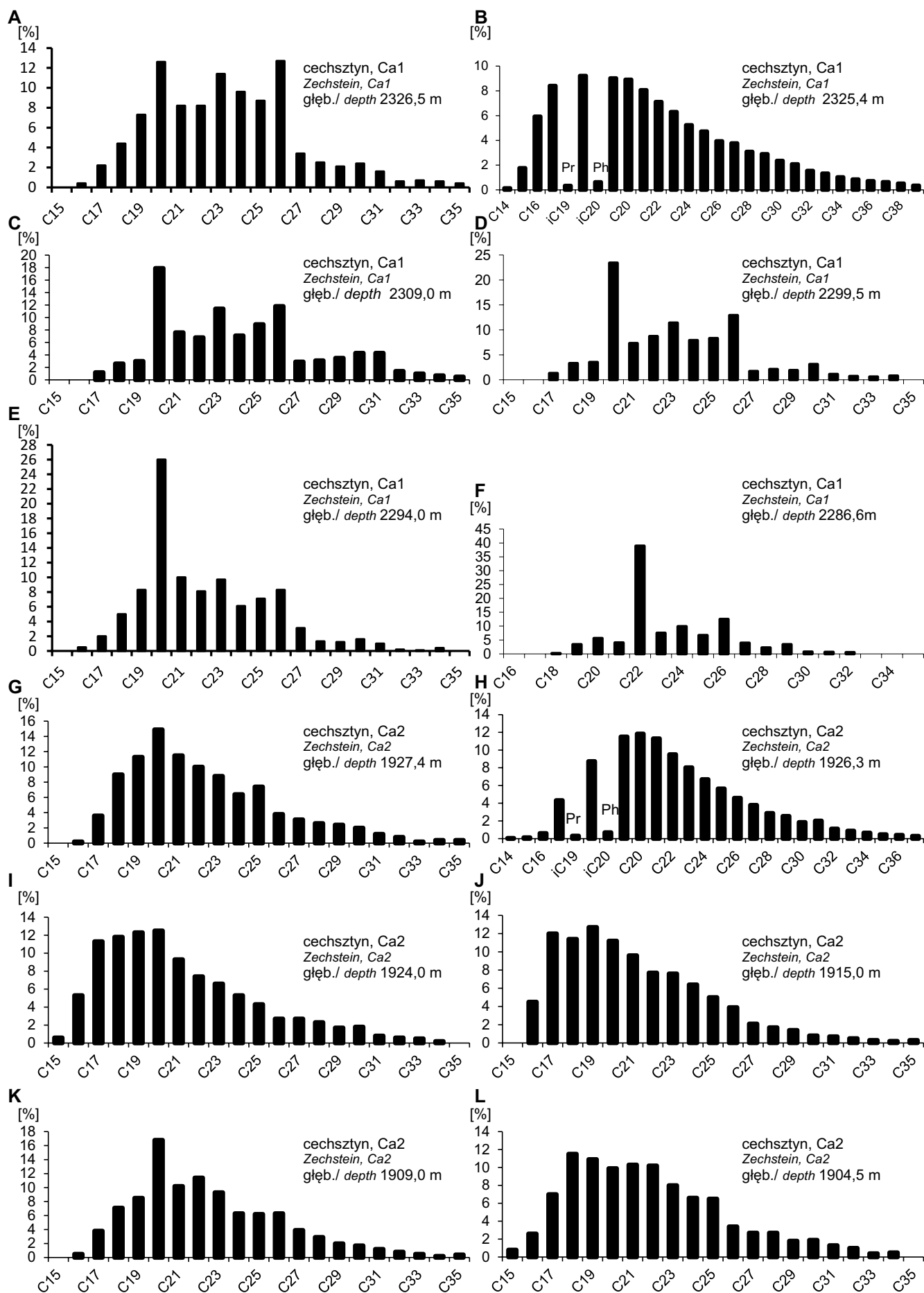


Tabela 15

Wskaźniki geochemiczne dla bituminów z osadów permu i triasu w otworze Nieświń PIG 1
 Geochemical data for the bitumens from the Permian and Triassic deposits in the Nieświń PIG 1 borehole

Głębokość Depth [m]	Stratygrafia Stratigraphy	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	CPI _{Tot}	CPI ₁₇₋₂₃	CPI ₂₅₋₃₁	n-C max
852,6	trias górny,	1,04	2,94	1,40	1,06	0,97	1,21	C ₂₂ , C ₂₃
876,2	wgd	0,82	0,31	0,41	1,02	1,04	1,00	C ₁₇
1904,5	perm loping, dolomit plytowy (Ca2)	1,92			0,96	0,91	1,05	C ₁₈
1909,0		0,83			0,81	0,71	0,88	C ₂₀
1915,0		1,89			1,04	1,06	0,99	C ₁₉ , C ₁₇
1924,0		1,43			0,98	0,96	1,02	C ₂₀ , C ₁₉
1926,3		0,44	0,07	0,08	1,00	0,96	1,09	C ₂₀
1927,4		4,17			0,96	0,86	1,17	C ₂₀
2294,0	perm loping, wapień cechsztyński (Ca1)	2,77			0,72	0,62	0,74	C ₂₀
2299,5		0,75			0,57	0,48	0,46	C ₂₀
2309,0		3,33			0,75	0,62	0,68	C ₂₀
2325,4		0,54	0,04	0,07	1,00	0,97	1,07	C ₁₈
2326,5		1,20			0,82	0,88	0,60	C ₂₀

wgd – warstwy gipsowe dolne/ Lower Gypsum Beds

Pr/Ph – stosunek pristanu (Pr) do fitanu (Ph), CPI_(Tot) – wartość współczynnika CPI (Carbon Preference Index) dla n-alkanów od 17 do 31 węgli (wg Kotarby i in., 1994):

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

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

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

CPI₍₂₅₋₃₁₎ – wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 25 do 31 węgli (wg Kotarby i in., 1994):

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

n-C max – maksymalna zawartość n-alkanu

Pr/Ph – pristane (Pr) and phytane (Ph) ratio, CPI_(Tot) – the value of coefficient CPI (Carbon Preference Index) for the n-alkanes C₁₇–C₃₁ (after Kotarba et al., 1994):

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

CPI₍₁₇₋₂₃₎ – the value of coefficient CPI (Carbon Preference Index) for the n-alkanes C₁₇–C₂₃ (after Kotarba et al., 1994):

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

CPI₍₂₅₋₃₁₎ – the value of coefficient CPI (Carbon Preference Index) for the n-alkanes C₂₅–C₃₁ (after Kotarba et al., 1994):

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

n-C max – n-alkane maximum contents

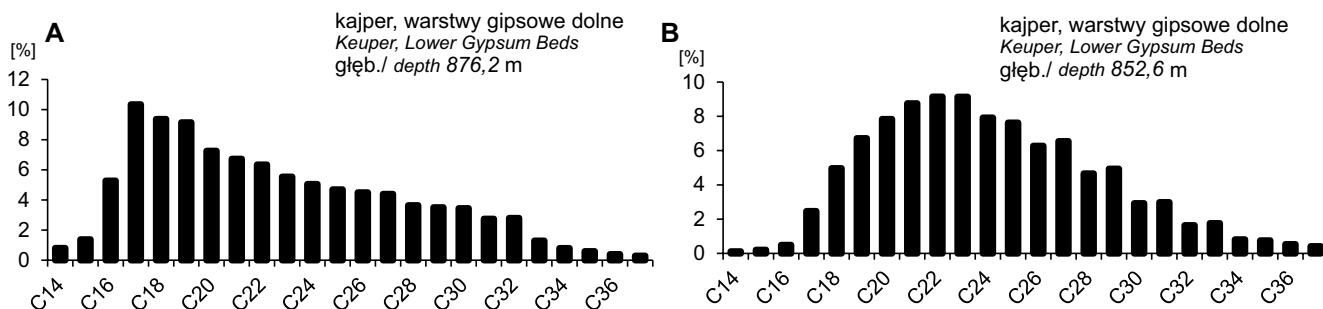


Fig. 49. Dystrybucja n-alkanów w triasowych utworach warstw gipsowych dolnych (A) i górnych (B) w otworze Nieświń PIG 1

Distribution of n-alkanes in the Triassic deposits of the Lower Gypsum Beds (A) and Upper Gypsum Beds (B) in the Nieświń PIG 1 borehole

Tabela 16

Biomarkery grupy triterpanów (m/z 191) oraz steranów (m/z 217) z materii organicznej w cechsztyńcu (wapień cechsztyński, dolomit główny) i utworach górnego triasu w otworze wiertniczym Nieświń PIG 1

Biomarkers triterpanes group (m/z 191) and steranes (m/z 217) from organic matter in Zechstein and Upper Triassic sediments in the Nieświń PIG 1 borehole

Głębokość Depth [m]	Stratygrafia Stratigraphy	$T_s / (T_s + T_m)$	$T / (T + P)$	$C_{30}H / (C_{30}H + C_{29}H)$	$C_{30}M / (C_{30}H + C_{30}M)$	$C_{31}H_{22}S / (22S + 22R)$	$C_{24}TET / C_{23}T$	$C_{31}H / (C_{31}H + C_{35}H)$	Sterany/ Hopany	Diasterany/ Sterany reg. $C_{27}D / C_{27}St + C_{27}D$	$C_{27}S / C_{28}S / C_{29}S$ [%]
852,6	T ₃	0,68	0,41	0,73	0,24	0,64	2,24	0,28	0,88	0,33	20,1/51,8/28,1
876,2	wgd	0,86	0,47	0,46	0,19	0,66	0,40	0,33	0,48	0,45	42,8/42,6/14,6
1926,3	P ₃ Ca2	0,46	0,18	0,56	0,10	0,59	0,69	0,30	0,34	0,42	31,3/29,6/39,1
2325,4	P ₃ Ca1	0,44	0,23	0,53	0,13	0,58	0,62	0,33	0,27	0,37	31,2/26,8/42,0

Stratygrafia: T₃ wgd – górny trias, warstwy gipsowe dolne, P₃Ca2 – cechsztyń dolomit główny, P₃Ca1 – cechsztyń, wapień cechsztyński
Stratigraphy: T₃ wgd – Upper Triassic, Lower Gypsum Beds, P₃Ca2 – Zechstein Main Dolomite, P₃Ca1 – Zechstein Limestone

$T_s / (T_s + T_m)$ – stosunek zawartości 22, 29, 30-trisnorhopanu-II (Ts) do sumy zawartości 22, 29, 30-trisnorhopanu-II (Ts) i 22, 29, 30-trisnorhopanu (Tm)
 $T / (T + P)$ – stosunek zawartości związków tricyklicznych do sumy zawartości związków tricyklicznych i związków pentacyklicznych
 $C_{30}H / (C_{30}H + C_{29}H)$ – stosunek zawartości 17 α 21 β (H)-hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości 17 α 21 β (H)30-norhopanu
 $C_{30}M / (C_{30}H + C_{30}M)$ – stosunek zawartości 17 β 21 α (H)-moretanu do sumy zawartości 17 α 21 β (H) hopanu i zawartości 17 β 21 α (H)-moretanu
 $C_{31}H_{22}S / (22S + 22R)$ – stosunek zawartości 17 α 21 β (H) homohopanu – epimeru 22S do sumy zawartości 17 α 21 β (H) homohopanu – epimerów 22S i 22R
 $C_{24}TET / C_{23}T$ – stosunek zawartości C₂₄ tetracyklicznego do zawartości C₂₃ tricyklicznego
 $C_{31} / (C_{31} + C_{35})$ – stosunek zawartości 17 α 21 β (H) homohopanu (epimer 22S+22R) do sumy zawartości homohopanów C₃₁ i C₃₅
Hopany /Sterany – stosunek zawartości związków z grupy hopanów do zawartości związków z grupy steranów regularnych
Diasterany/Sterany reg. – stosunek zawartości diasteranów do zawartości steranów regularnych
 $C_{27} / C_{28} / C_{29} S\%$ – zawartość związków z grupy steranów

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

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

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

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

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

$C_{24}TET / C_{23}T$ – the ratio of the abundances Tetracyclic (C₂₄) and Tricyclic (C₂₃)

$C_{31} / (C_{31} + C_{35})$ – the ratio of the abundance of 17 α 21 β (H) homohopane (epimer 22S+22R) to sum of the abundances of homohopanes C₃₁ and C₃₅

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

zgodniując stosunek ilości C₂₉H do C₃₀H, można założyć, że w basenie sedimentacyjnym zaznaczał się też wpływ sedimentacji węglanowej.

Wartość wskaźnika dojrzałości $T_s / (T_s + T_m)$ wskazuje, iż materia organiczna w tych utworach jest dobrze przeobrażona. Niska zawartość moretanów potwierdza stopień przeobrażenia materii organicznej (tab. 15). Uwzględniając inne dane geochemiczne, można przypuszczać, iż w tych utworach występują dwie generacje związków – syngenezyne i epigenetyczne.

W próbkę z głęb. 852,6 m grupa triterpanów zawiera głównie związki pentacykliczne. Jako dominujący związek występuje tu hopan C₃₀H. Zaobserwowano zmniejszanie się zawartości związków z szeregu homohopanów C₃₁–C₃₅, co sugeruje, iż materia organiczna osadzała się w facji skał klastycznych. Duża ilość moretanu C₃₀ pozwala przypuszczać, że materia organiczna jest słabo przeobrażona. Mała

zawartość związku 17 α (H)-trisnorhopanu (Tm) w stosunku do związku 18 α (H)-trisnorhopanu II (Ts), świadczy o przeobrażeniu badanej materii organicznej (por. Seifert, Moldovan, 1978). Wartość tego parametru może być wypadkową zawartości oznaczanych związków z zawartością związków tricyklicznych i tetracyklicznych, co fałszuje końcowy wynik analityczny. Interpretując ten parametr, należy brać pod uwagę możliwość błędów wyników analitycznych.

Podsumowując otrzymane wyniki podstawowych badań geochemicznych, można stwierdzić, iż zarówno utwory permu, jak i triasu górnego są bardzo ubogie w materię organiczną. Materia organiczna pochodzi głównie z rozpadu alg i bakterii. Niewielki udział materii organicznej typu humusowego stwierdzono w utworach triasu. Badania biomarkerów prostych (n-alkanów), wydzielonych z materii organicznej z utworów permu górnego, wykazały, że w pewnej jej części zachodził proces biodegradacji.

Marcin JANAS

WYNIKI BADAŃ GEOCHEMICZNYCH MATERII ORGANICZNEJ METODĄ ROCK-EVAL

WSTĘP

Analiza pirolityczna Rock-Eval (R-E) jest wstępną, geochemiczną metodą badania potencjalnych skał macierzystych i zbiornikowych dla węglowodorów, stosowaną na całym świecie od kilku dekad. Metoda ta została opracowana w latach siedemdziesiątych we Francuskim Instytucie Naftowym (IFP). Zarys metodyki badań został przedstawiony w pracach polskich i zagranicznych autorów (np. Espitalié i in., 1977, 1985; Kotarba, Szafran, 1985; Wilczek,

Merta, 1992; McCarthy i in., 2011). Zalety i udoskonalenia najnowszej wersji aparatu Rock-Eval 6, wykorzystywanego w pracowni geochemii PIG-PIB, zostały przedstawione m.in. w pracach Lafargue'a i in. (1998) i Behara i in. (2001). Analiza pirolityczna R-E dostarcza parametry i wskaźniki pozwalające na określenie m.in. typu kerogenu zawartego w skałach, stopnia dojrzałości termicznej materii organicznej oraz potencjału węglowodorowego (tab. 17, 18).

Tabela 17

Parametry mierzone podczas analizy Rock-Eval 6

Parameters measured during Rock-Eval 6 analysis

Parametry/Parameters	Jednostka/Unit	Nazwa/Name
S1	mgHC/g skały	wolne węglowodory
S2	mgHC/g skały	rezydualny potencjał generacyjny
TpS2	°C	prawdziwa temperatura odczytywana z piksu S2
S3	mgCO ₂ /g skały	CO ₂ powiązany z materią organiczną
S3'	mgCO ₂ /g skały	CO ₂ powiązany z węglanami
TpS3'	°C	temperatura odczytywana z piksu S3'
S3CO	mgCO/g skały	CO powiązany z materią organiczną
TpS3CO	°C	temperatura odczytywana z piksu S3CO
S3'CO	mgCO/g skały	CO powiązany z materią organiczną i węglanami
S4CO ₂	mgCO ₂ /g skały	CO ₂ powiązany z materią organiczną
S5	mgCO ₂ /g skały	CO ₂ powiązany z węglanami
TpS5	°C	temperatura odczytywana z piksu S5
S4CO	mgCO/g skały	CO powiązany z materią organiczną

Tabela 18

Wskaźniki obliczone na podstawie parametrów pomierzonych podczas analizy pirolitycznej Rock-Eval 6

Indicators based on parameters measured during Rock-Eval 6 analysis

Wskaźniki/Indicators	Jednostka/Unit	Wzór/Formuła	Nazwa/Name
T _{max}	°C	TpS2-ΔT _{max}	T _{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów
PI	°	S1/(S1+S2)	wskaźnik generowania
PC	% wag.	(S1 + S2) · 0,083 + (S3 · 12 / 440) + (S3CO + 1/2 · S3'CO) · 12 / 280	węgiel organiczny podatny na proces pirolizy
RC CO	% wag.	(S4CO · 12 / 280)	węgiel organiczny rezydualny (CO)
RC CO ₂	% wag.	(S4CO ₂ · 12 / 440)	węgiel organiczny rezydualny (CO ₂)
RC	% wag.	RC CO + RC CO ₂	węgiel organiczny rezydualny
TOC	% wag.	PC + RC	całkowita zawartość węgla organicznego
HI	mg HC/g TOC	(S2 · 100) / TOC	wskaźnik wodorowy
OI	mg CO ₂ /g TOC	(S3 · 100) / TOC	wskaźnik tlenowy
OI CO	mg CO/g TOC	(S3CO · 100) / TOC	indeks tlenowy (CO)
pyroMinC	% wag.	(S3' · 12 / 440) + (S3'CO / 2) · (12 / 280)	zawartość węgla mineralnego pirolitycznego
oxiMinC	% wag.	(S5 · 12 / 440)	zawartość węgla mineralnego oksydacyjnego
MinC	% wag.	pyroMINC + oxiMINC	węgiel mineralny

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Do badań pirolitycznych aparatem Rock-Eval 6 pobrano 16 próbek geologicznych z przedziału głęb. 1900,5–2347,0 m. Próbki stanowiły fragmenty rdzenia, reprezentujące utwory dolomitu głównego (Ca₂), zlepieńca podstawowego (Zp1) oraz mułowce karbonu. Próbki skał dolomitu głównego, w ilości 13, pochodzą z interwału 1900,5–

1927,8 m, 1 próbka zlepieńca podstawowego – z głęb. 2327,5 m, natomiast 2 próbki skał karbonu – z głęb. 2332,8 i 2347 m. Przed wykonaniem analiz próbki zostały przeemyte wodą, wysuszone, a następnie skruszone do odpowiedniej frakcji (<0,2 mm). Waga każdej przebadanej próbki wynosiła od 40 do 60 mg.

INTERPRETACJA WYNIKÓW

Interpretując wyniki, określono typu kerogenu zawartego w skałach, ich potencjału węglowodorowego oraz dojrzałości termicznej materii organicznej.

Pierwszy z powyższych sposobów jest praktycznym uproszczeniem analizy elementarnej kerogenu i interpretacji stosunków atomowych wodoru do węgla i tlenu do węgla na diagramie Van Krevelena.

TYP KEROGENU

Kerogen jest określany mianem prekursora węglowodorów i jest ściślej definiowany jako ta część 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. 19; np. Peters i in., 2005).

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}). Typy kerogenu określić można za pomocą rzutowania punktów, których współrzędne równe są wartościom tychże wskaźników, na tzw. zmodyfikowany diagram Van Krevelena (diagram HI/OI) oraz diagram HI/ T_{max} .

DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA

Temperatura T_{max} jest wskaźnikiem wyrażającym stopień dojrzałości materii organicznej. Jest to temperatura maksymalnego generowania węglowodorów, obliczana w trakcie procesu pirolizy. Dojrzałość termiczna materii organicznej pozwala stwierdzić, w jakiej fazie generowania węglowodorów znajdują się badane skały macierzyste.

POTENCJAŁ WĘGLOWODOROWY ORAZ INTERWAŁY PERSPEKTYWICZNE DLA WYSTĘPOWANIA WĘGLOWODORÓW

Całkowita zawartość węgla organicznego (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 orga-

Tabela 19

Typy kerogenu (wg Waples, 1985, zmodyfikowane)

Kerogen types (after Waples, 1985, modified)

Grupa macerałów Macerals group	Typ kerogenu Kerogene type	Materiał źródłowy Source material	Środowisko depozycji Sedimentary environment
liptynitu	I	algi słodkowodne	jeziorne
	II	niepewnego pochodzenia	morskie/lądowe
		lipidy wszelakich roślin; algi morskie	morskie/lądowe
		detrytus	morskie/lądowe
		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

Tabela 20

Parametry i wskaźniki określające potencjał węglowodorowy (wg Petersa i in., 2005; Dembickiego, 2009)

Parameters and indicators describing the hydrocarbon potential (Peters *et al.*, 2005; Dembicki, 2009)

Potencjał węglowodorowy Hydrocarbon potential	Kryterium dla skał łupkowych TOC Average for shale source rocks TOC [% wag.] / TOC value, %	Kryterium dla skał węglanowych TOC Average for carbonate source rocks TOC [% wag.]* / TOC value, %*	S2 [mg HC/g skały] [mg HC/g of rock]
niski	0–0,5	0–0,2	<2
średni	0,5–1,0	0,2–0,5	
wysoki	1,0–2,0	0,5–1,0	2–5
bardzo wysoki	2,0–4,0	1,0–2,0	5–10
doskonały	>4,0	>2,0	>10

*źródło/after: wiki.aapg.org/Total_organic_carbon_(TOC).

Tabela 21

Zestawienie parametrów i wskaźników geochemicznych badanych próbek

List of the geochemical parameters and indicators of analyzed samples

Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Głębokość Depth	S1	S2	S3	T _{max}	HI	OI	PI	TOC	RC	PC	MinC
		[m]	[mgHC/g skały]		[mgCO ₂ / g skały]	[°C]	[mgHC/ gTOC]	[mgCO ₂ /gTOC]	[mgHC/g skały]	[% wag]		[%]	
Ca2	dolomit	1900,5	0,05	0,1	0,13	438	99	126	0,31	0,1	0,09	0,02	12,72
	dolomit	1902,4	0,05	0,11	0,15	432	219	291	0,3	0,05	0,03	0,02	13,2
	dolomit	1905,5	0,04	0,12	0,11	427	70	60	0,26	0,18	0,16	0,02	12,4
	dolomit	1908,0	0,07	0,25	0,09	467	63	22	0,22	0,39	0,36	0,03	7,42
	dolomit	1912,5	0,11	0,29	0,12	446	87	35	0,28	0,33	0,3	0,04	13,12
	dolomit	1915,3	0,3	0,35	0,21	444	45	28	0,46	0,77	0,71	0,06	7,98
	dolomit	1917,6	0,08	0,12	0,14	427	47	57	0,41	0,25	0,23	0,02	7,27
	dolomit	1919,6	0,05	0,1	0,1	448	78	73	0,34	0,13	0,12	0,02	12,57
	dolomit	1919,7	0,27	0,3	0,15	461	74	36	0,48	0,40	0,35	0,05	12,56
	dolomit	1922,9	0,09	0,12	0,14	428	44	53	0,42	0,27	0,25	0,02	4,91
	dolomit	1924,8	0,31	0,38	0,16	484	68	29	0,45	0,56	0,49	0,06	12,02
	dolomit	1925,0	0,54	0,81	0,24	452	69	20	0,4	1,17	1,05	0,12	10,47
Zp1	zlepienieć	2327,5	0,04	0,2	0,1	407	252	123	0,17	0,08	0,06	0,02	0,18
	mułowiec	2332,8	0,05	0,21	0,14	432	163	113	0,18	0,13	0,1	0,03	0,11
	mułowiec	2347,0	0,04	0,17	0,13	525	31	24	0,19	0,55	0,53	0,02	1,45

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

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

S3 – zawartość CO₂ z destrukcji materii organicznejT_{max} – temperatura, w której występuje maksymalny kraking kerogenu i następuje maksimum generowania węglowodorów

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

OI – wskaźnik tlenowy liczony ze wzoru: (S3 · 100) / TOC

PI – wskaźnik produktywności liczony ze wzoru: S1 / (S1 + S2)

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

RC – zawartość węgla rezydualnego liczona ze wzoru: (S4CO₂ · 12 / 440) + (S4CO · 12 / 280)

PC – zawartość węgla pirolitycznego liczona ze wzoru: [(S1 + S2) · 0,083] + [S3 · 12 / 440] + [(S3CO + 0,5 S3'CO) · 12 / 280]

MinC – całkowita zawartość węgla mineralnego liczona ze wzoru [(S3' · 12 / 440) + (S3'CO / 2) · (12 / 280)] + [(S5 · 12 / 440)]

S1 – content of free hydrocarbons released during pyrolysis at 300°C

S2 – content of hydrocarbons released during primary cracking of kerogen at temperature between 300 and 650°C

S3 – CO₂ content released from organic matterT_{max} – temperature of maximum cracking of kerogen and maximum generation of hydrocarbon

HI – hydrogen index calculated from the formula as above

OI – oxygen index calculated from the formula as above

PI – production index calculated from the formula as above

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

RC – residual organic carbon content calculated from the formula as above

PC – pyrolytic organic carbon content calculated from the formula as above

MinC – total mineral carbon content calculated from the formula as above

nicznego (Peters, Cassa, 1994; [tab. 20](#)) lub co najmniej 0,3% wag. w przypadku skał węglanowych (Kotarba i in., 2003; [tab. 20](#)). Warunek wysokiej zawartości TOC nie jest wystarczający do wytypowania efektywnej skały macierzystej. Ważne jest, aby wysoka zawartość TOC szła w parze z wysoką wartością parametru S2 oraz wskaźnika HI, stanowiących pośredni wyznacznik ilości wodoru powiązanego z materią organiczną (Dembicki, 2009). Parametr S2, wyrażony w mg HC/g skały, przedstawia także szacunkową ilość węglowodorów, jaką skały te mogą wygenerować, jeśli zostaną odpowiednio pogrążone i/lub podgrzane. Ograniczenie stosowania tej klasyfikacji może stanowić zaawansowany stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej, zaniżający wyniki TOC oraz S2. Ma to miejsce, gdy znaczna część węglowodorów została już wygene-

rowana i skutkuje niższymi niż przed przeobrażeniem odczytami parametru S2 i wskaźnika TOC (Dembicki, 2009).

INTERPRETACJA Z PODZIAŁEM NA TRZY GRUPY WYNIKÓW

Próbki dolomitu głównego (Ca2), z interwału 1900,5–1927,8 m, odznaczają się niskimi wartościami parametru S1 (0,04–0,54 mg HC/g skały) oraz niskim potencjałem generacyjnym, wyrażonym przez parametr S2 (0,10–0,81 mg HC/g skały; [tab. 21](#)). Warto zaznaczyć jest, że podczas kruszenia próbek z głęb. 1919,7, 1924,8 i 1925,0 m, wyczuwalny był zapach ropy naftowej, której obecność w przestrzeni porowej może być powodem relatywnie podwyż-

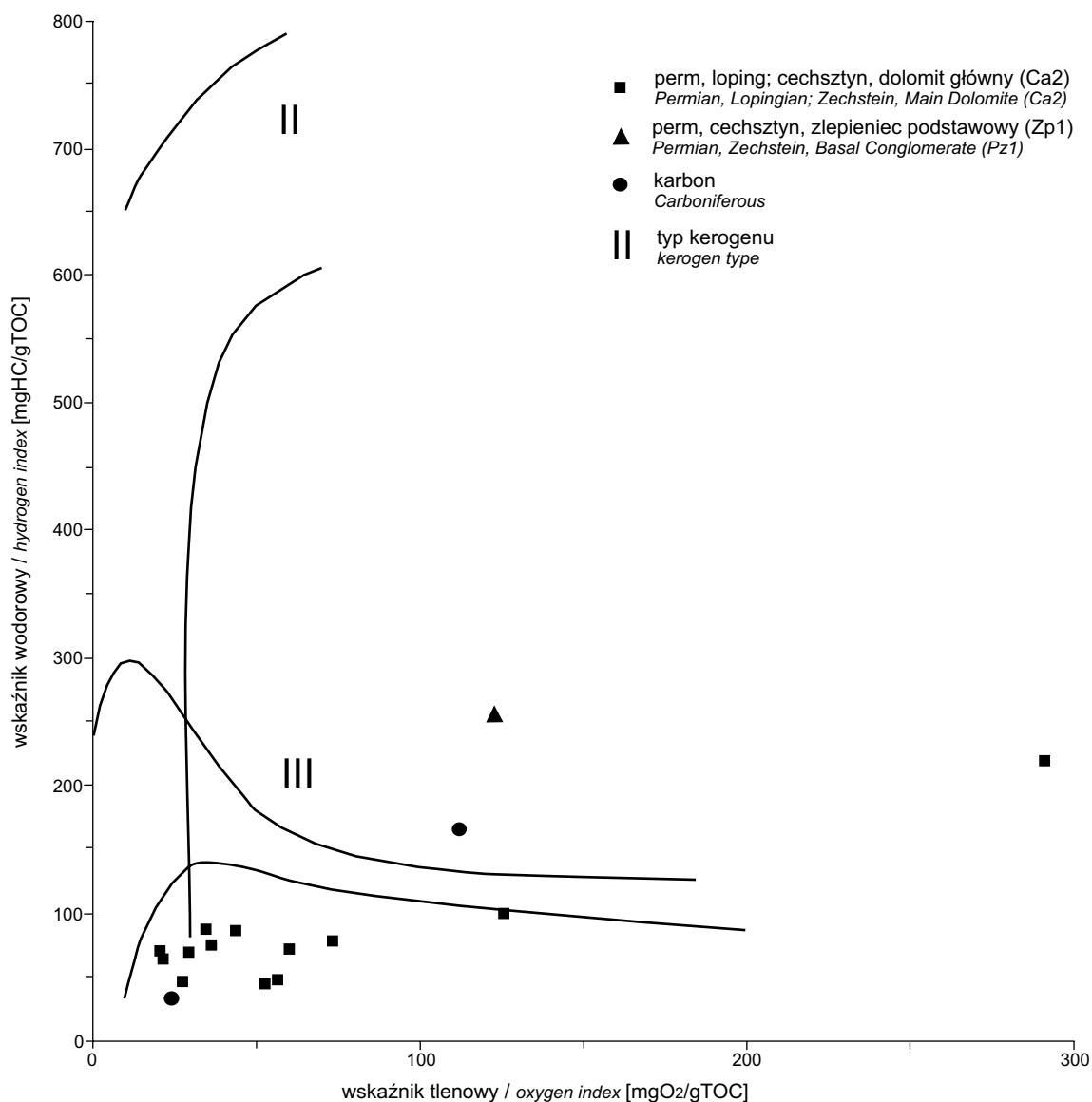


Fig. 50. Zmodyfikowany diagram Van Krevelena przedstawiający wyniki wszystkich przebadanych próbek. Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu (wg Espitalié i in., 1985)

Modified Van Krevelen diagram showing the results of all analyzed samples.
Maturity paths of individual kerogen types (after Espitalié *et al.*, 1985)

szonych wartości parametru S1 tych próbek. Wartości wskaźnika TOC od 0,05 do 1,17% wag. (średnio 0,38% wag.) wskazują, że wśród dolomitów mogą występować wkładki skał macierzystych dla węglowodorów ($\text{TOC} > 0,3\%$ wag.; [tab. 21](#)), jednak niskie wartości parametrów S2, HI i PC sugerują brak współczesnego potencjału węglowodorowego tych skał (potencjał węglowodorowy wyczerpany). Dojrzałość termiczna materii organicznej, rozproszonej w dolomicie głównym, jest trudna do zdefiniowania ze względu na duży rozrzut wartości temperatury $T_{\max}$ od 427 do 484°C (od początkowej fazy generowania ropy naftowej do fazy generowania gazu suchego). Średnia arytmetyczna wartość temperatury $T_{\max}$ wynosi 449°C,

a mediana – 446°C, co odpowiada końcowej fazie generowania ropy naftowej. Jednak ze względu na duży rozrzut wyników, trudno wyrokować, czy te wartości średnie nie zaniżają stopnia przeobrażenia termicznego. Diagramy HI/OI oraz HI/ $T_{\max}$ wskazują na dominację lądowego III typu kerogenu ([fig. 50, 51](#)), jednak może to być błędna interpretacja, wynikająca ze zrealizowania potencjału generacyjnego kerogenu i/lub z różnorodności materiału organicznego, opisanego w rozdziale dotyczącym petrologii materii organicznej (Grotek, ten tom).

Próbka zlepieńca podstawowego (Zp1) jest płonna pod względem zawartości węgla organicznego ($\text{TOC} = 0,08\%$ wag.; [tab. 20](#)). Wartość temperatury $T_{\max}$ dla tej próbki nie

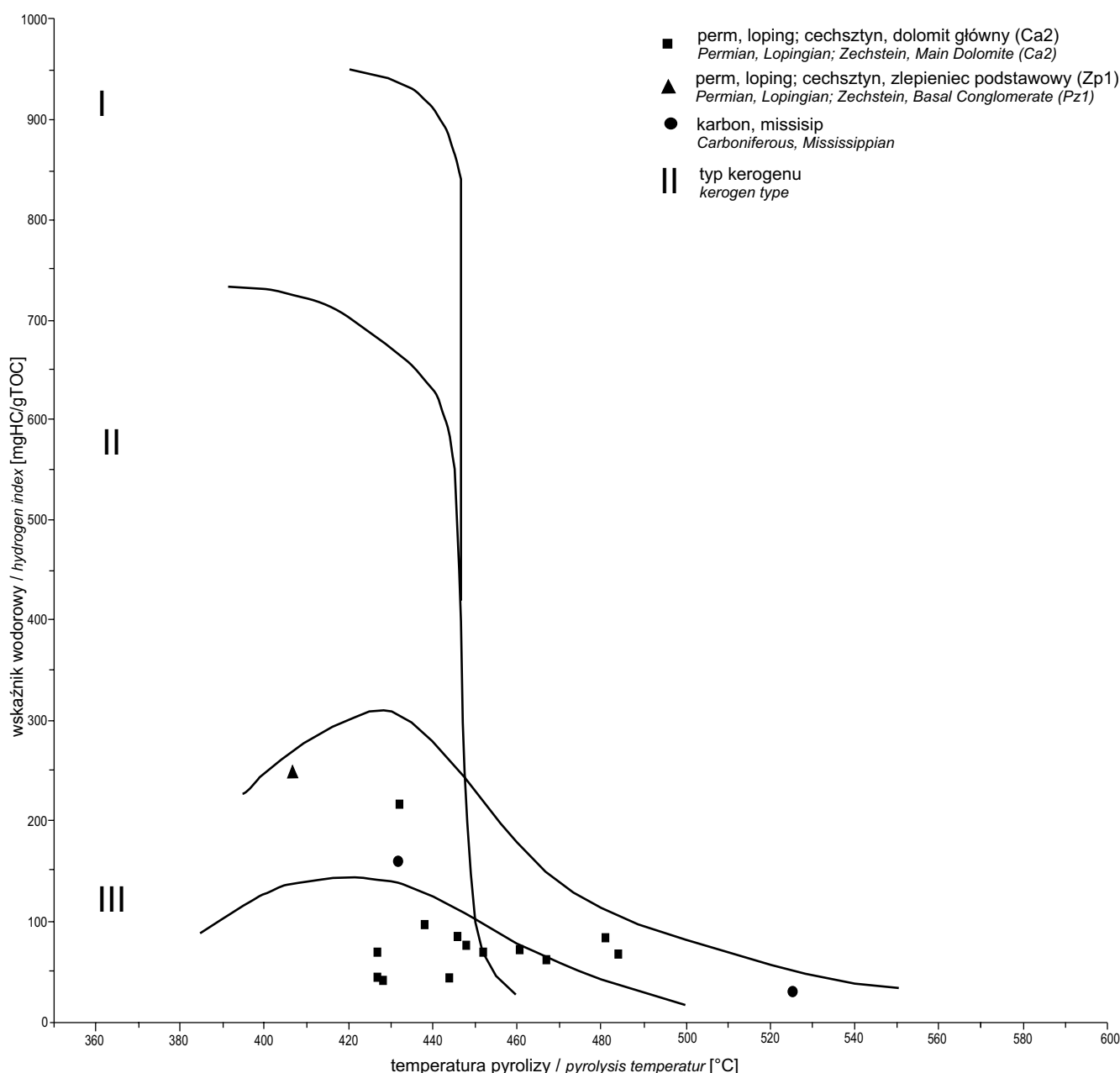


**Fig. 51. Diagram zależności HI/ $T_{\max}$ przedstawiający wyniki wszystkich przebadanych próbek.
Linie klasyfikacyjne kerogenu (wg Espitalié i in., 1985)**

HI/ $T_{\max}$ diagram showing the results of all analyzed samples. Kerogen classification lines (after Espitalié *et al.*, 1985)

jest wiarygodna (407°C), co wynika zapewne z braku potencjału generacyjnego ($S_2 = 0,2$ mg HC/g skały) oraz niskiej wartości wskaźnika TOC.

Wyniki dwóch próbek mułowców karbonu z głęb. 2332,8 m i 2347,0 m nie mogą oddawać charakteru skał tego przedziału stratygraficznego w rejonie otworu Nieświń PIG 1. Niskie wartości parametrów S_1 , S_2 i TOC

świadczą o tym, że dwie przebadane próbki nie są skałami macierzystymi. Diagramy HI/OI oraz HI/ T_{max} wskazują na III typ kerogenu (opis petrologii materii organicznej w: Grotek, ten tom). Dwa zupełnie odmienne oznaczenia T_{max} przebadanych próbek: 432 i 525°C uniemożliwiają poprawne określenie stopnia przeobrażenia termicznego materii organicznej karbonu.

PODSUMOWANIE

Wyniki badań wskazują, że w obrębie profilu Ca2 występują wkładki wzbogacone w rozproszoną materię organiczną (spełnione kryterium progowe dla skał węglanowych – $TOC > 0,3\%$ wag.), które cechują się własnościami skał macierzystych, ale jednocześnie nie mają potencjału węglowodorowego (potencjał wyczerpany). W obrębie materii organicznej dominuje lądowy III typ kerogenu (interpretacja typu kerogenu jest dyskusyjna ze względu na zrealizowany potencjał generacyjny i/lub urozmaicony materiał organiczny – por. Grotek, ten tom), który może znajdo-

wać się w końcowej fazie generowania ropy naftowej (średnia wartość $T_{max} = 449^\circ\text{C}$).

Próbka zlepieńca podstawowego (Zp1) nie wykazuje cech skały macierzystej. Natomiast dwie próbki skał karbońskich to zbyt mało by określić ich potencjał węglowodorowy w rejonie otworu Nieświń PIG 1. Przebadane próbki skał karbońskich nie cechują się potencjałem węglowodorowym, a stopień przeobrażenia termicznego nie jest możliwy do prawidłowego zidentyfikowania.