WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ, WĘGLOWODORÓW, HISTORII TERMICZNEJ I WARUNKÓW POGRZEBANIA

Henryk JURKIEWICZ, **Jan MALEC**

PRZEJAWY OBECNOŚCI BITUMINÓW W PROFILU OTWORU WIERTNICZEGO ZARĘBY IG 2

W wielu miejscach profilu otworu Zaręby IG 2 stwierdzono występowanie bituminów w postaci nacieków lub grudek asfaltytów (Jurkiewicz, 1971). Występują one głównie w szczelinach i kawernach słabo zabliźnionych kalcytem. Nacieki ropy naftowej odnotowano głównie w wapieniach franu i famenu (fig. 32) oraz w górnej części żywetu. W niższym żywecie, w wapieniach organogenicznych, przejawy bitumiczności objawiają się w postaci grudek asfaltytów lub bitumicznego zapachu skały po jej rozbiciu. W utworach starszych od franu stwierdzono coraz mniejszą zawartość bituminów ciekłych. W utworach młodszych natomiast, płynna ropa naftowa znajduje się najczęściej w szczelinach pionowych lub prawie pionowych. Takie nagromadzenia bituminów wskazują na pionową lub prawie pionową migrację węglowodorów (Jurkiewicz, 1966, 1971). Największe koncentracje bituminów ujawniono w wapieniach famenu górnego, które w stropie są przykryte słabo przepuszczalnymi osadami marglisto-ilastymi najwyższego famenu i karbonu dolnego, spełniającymi rolę warstw izolujących. Badania ilościowe, wykonane metodą ekstrak-

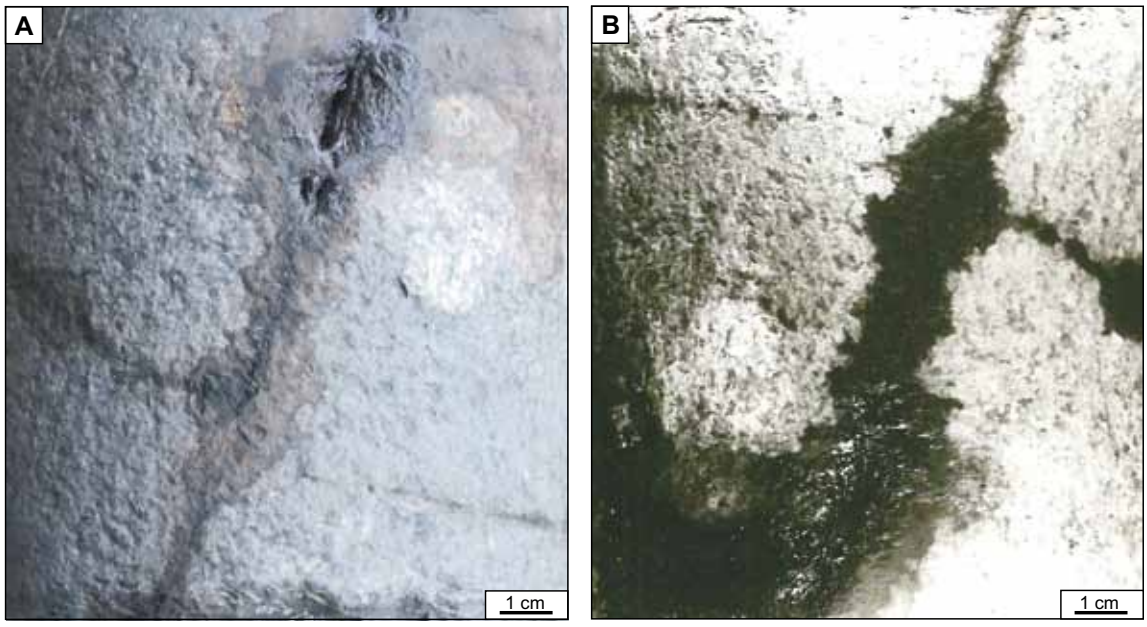

Fig. 32. Wapienie z naciekami ropy naftowej w szczelinach

A – głęb. 131,8 m; **B** – głęb. 131,6–132,7 m; famen

Limestone with oil in fissures

A – depth 131.8 m; **B** – depth 131.6–132.7 m; Famennian

cji bituminów z wybranych próbek, wykazały ich największą zawartość w utworach famenu (średnio ok. 0,1537%), mniejszą w utworach franu (średnio ok. 0,0494%), a najniższą w wapieniach żywetu (średnio ok. 0,0292%). Największe zawartości bituminów stwierdzono w utworach famenu na głębokości 116,2–139,9 m, w górnej części kompleksu czarnych wapieni marglistych oraz margli i margli z gruzłami wapieni (Jurkiewicz, 1966, 1971).

BADANIA DOJRZAŁOŚCI TERMICZNEJ MATERII ORGANICZNEJ

Izabella GROTEK

CHARAKTERYSTYKA PETROLOGICZNA I DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA KAMBRYJSKIEJ MATERII ORGANICZNEJ Z OTWORU WIERTNICZEGO ZARĘBY IG 2

Wstęp

Podstawę analityczną pracy stanowią badania mikroskopowe wykonane w świetle odbitym białym. Analizy przeprowadzono mikroskopem polaryzacyjnym Axioskop firmy Zeiss wyposażonym w przystawkę mikrofotometryczną umożliwiającą pomiar zdolności refleksyjnej materii organicznej. Pomiary przeprowadzono w imersji, na polerowanych płytkach osadów klastycznych.

Badania wykonano przy użyciu: wzorców ze szkła optycznego o określonej, stałej refleksyjności: 0,5950 i 0,9207%; filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm; olejku imersyjnego o $n_D = 1{,}515$ w temp. 20–25°C.

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

Przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP) (Stach i in., 1982). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 6.

Charakterystyka petrologiczna

Podstawowym materiałem źródłowym analizowanej kambryjskiej materii organicznej są lipidy pochodzące od alg bentonicznych, heterotroficzne, redukcyjne bakterie siarkowe oraz trylobity, których zwitrynityzowne szczątki są uznawane za najstarsze zooklasty. Wzbogacają one obok bituminu (stałe bituminy) i fytoklastów grupę składników witrynitopodobnych (McKirdy, Kantsler, 1980).

Kambryjskie piaskowce, przeanalizowane w 2 próbkach z głębokości 1367,5 i 1369,0 m, charakteryzują się ubogą zawartością materii organicznej stanowiącej 0,10% planimetrowanej powierzchni próbek. Reprezentowana jest ona przez amorficzne ciała bituminu (stałe bituminy) stanowiące 60–70% składników organicznych w próbce oraz mniej liczne (20%) fytoklasty i zooklasty (najczęściej zwitrynityzowane fragmenty trylobitów) współwystępujące z asocjacją organiczno-mineralną typu bitumicznego (20–30%) (tab. 6; fig. 33). Zaznacza się również obecność mineralizacji siarczkowej, wskazująca na redukcyjne warunki sedymentacji.

Dojrzałość termiczna materii organicznej

Stopień przeobrażenia kambryjskich osadów z głębokości 1367,5–1369,0 m określono na podstawie pomiaru zdolności refleksyjnej syngenetycznych z osadem witrynitopodobnych składników organicznych. Zakres pomiarów waha się w szerokich granicach 1,17–1,62% Ro, co jest spowodowane anizotropią analizowanych szczątków, przy wyliczonym średnim wskaźniku wynoszącym 1,42 i 1,43% Ro (tab. 6). Dane te wskazują na stadium dojrzałości termicznej odpowiadającej głównej fazie generowania gazów i maksymalnym paleotemperaturom nie przekraczającym 160°C (Gaupp, Batten, 1985).

Tabela 6

Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach kambru z otworu wiertniczego Zaręby IG 2

Microscopical analysis of the organic matter dispersed in the Cambrian sediments from borehole Zaręby IG 2

Głębokość Depth [m]	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	WTP		AOM [%]	Ro [%]	Zakres pomiarów
			SB	Zoo			
1367,5	Cm	psc	50	20	30	1,43	1,19–1,60
1369,0	Cm	psc	60	20	20	1,42	1,17–1,58

Cm – kambr; WTP – materiał organiczny witrynitopodobny; SB – stałe bituminy (bitumin); Zoo – zooklasty; AOM – asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego; psc – piaskowiec. Ro – średnia wartość współczynnika refleksyjności materiału

Cm – Cambrian; WTP – vitrinite-like organic matter; SB – solid bitumen; Zoo – zooclasts; AOM – organo-mineral association bitumine type; psc – sandstone. Ro – average value of vitrinite reflectance index

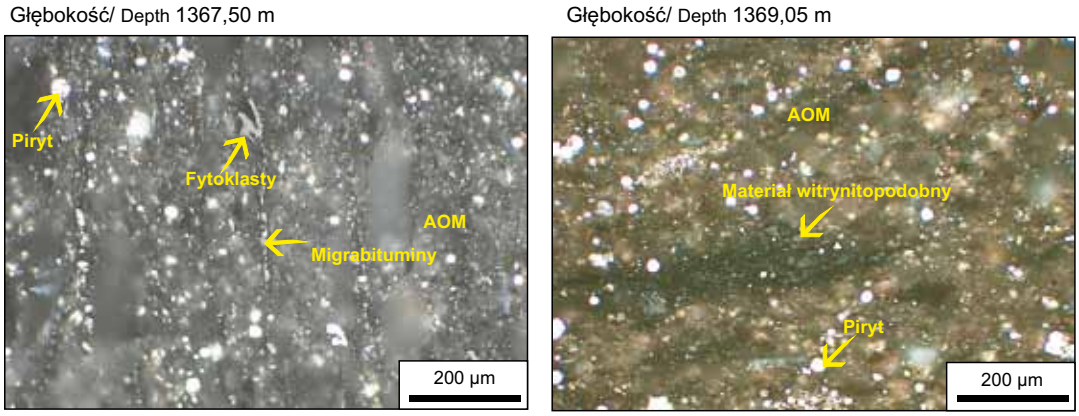

Fig. 33. Materia organiczna w osadach kambru z otworu wiertniczego Zaręby IG 2

Organic matter in the Cambrian sediments from borehole Zaręby IG 2

Zbigniew SZCZEPANIK

DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA PALINOMORF KAMBRU

Wstęp – opis metody

Badania stopnia zmian termicznych skał kambryjskich w profilu otworu wiertniczego Zaręby IG 2 prowadzono za pomocą określenia wskaźnika dojrzałości termicznej (TAI) występującej w skałach materii organicznej. Metoda TAI (*Thermal Alternation Index*) polega na porównywaniu koloru występujących w badanych skałach palinomorf ze wzorcową skalą barw, odpowiadającą różnym stopniom przemian termicznych. Nie istnieje jedna standardowa, ogólnie przyjęta skala kolorystyczna, z którą można porównywać okazy. Różni naukowcy w ciągu ostatnich lat przyjmowali nieco inne wzorce i inaczej interpretowali stopień dojrzałości termicznej (np. Staplin, 1969, 1977; Gaupp, Batten, 1985; Engelhardt i in., 1992). Wiąże się to z faktem fizyko-chemicznej złożoności procesów uwęglania materii organicznej i wpływie czynników innych niż temperatura, takich jak: czas oddziaływania, wartość ciśnienia, zawartość wody itp. W ostatnim czasie 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 znajdowanych palinomorf jest maksymalna osiągnięta przez skały temperatura. W niniejszym tekście za wzorcową przyjęto skalę TAI zmodyfikowaną przez Engelhardta i in. (1992). Wypracowano ją na potrzeby przemysłu naftowego, gdzie jest wykorzystywana do określania możliwości generacji i zachowania węglowodorów w skałach. Wyodrębniono tu sześć podstawowych „okien' generacji bituminów i powiązano je z odpowiednimi barwami mikroflory. Są to odpowiednio:

a. okno materii niedojrzałej termicznie (*pregeneration*) stadia 1–3,
b. okno wczesnej generacji ropy (*early oil generation*) stadia 3+–4,
c. główne okno generacji ropy (*peak oil generation*) stadia 4+–5,
d. okno kondensatu (*condensate*) stadium 5+,
e. okno gazowe (*gas*) stadium 6,
f. okno materii „przejrzałej" (*overmature*) stadium 6+ 7.

Przedziały termiczne (określane w stopniach Celsjusza) dla poszczególnych stadiów dojrzałości termicznej, a także korelację wskaźników przemian termicznych konodontów refleksyjności witrynitu i procentowej zawartości węgla w kerogenie przedstawiono w tabeli 7.

Przedziały paleotemperatur są tutaj zdefiniowane dosyć szeroko, co nie sprzyja jednoznacznej interpretacji stopnia przemian termicznych. Skala przemian termicznych TAI po modyfikacji przez AMOCO (Engelhardt i in., 1992), jest najbardziej precyzyjna w temperaturach niższych niż 100°C. Powyżej tego zakresu zmiany barw stają się mniej czytelne i paleotemperatury można określać z mniejszą dokładnością.

Tabela 7

Korelacja między wskaźnikami TAI, CAI i współczynnikiem refleksyjności witrynitu wg Narkiewicz, Nehring-Lefeld (1993)

Correlation between TAI, CAI and vitrinite reflectance indexes after Narkiewicz, Nehring-Lefeld (1993)

TAI (AMOCO)	CAI	Ro	°C
1–5	1	<08	<50–80°C
5–5+	1,5	0,7–0,85	50–90°C
5–6	2	0,85–1,30	60–140°C
5+–6	3	1,40–1,95	110–200°C
6	4	1,95–3,6	190–300°C
6+–7	5	>3,6	>300°C

CAI – wskaźnik przeobrażenia barwy konodontów, Ro – refleksyjność witryniu
CAI – Conodont Alternation Index, Ro – vitrinite reflectance index

Zakres prac, metody badań

Badania paleotermiczne materii organicznej prowadzono na podstawie wszystkich próbek, jakimi dysponowano (tab. 8). W procesie maceracji nie korzystano z żadnych utleniaczy ani innych substancji, jakie mogłyby przyczynić się do zmiany barw odnajdywanych okazów. Badaniom w świetle przechodzącym poddano okazy akritarch w preparatach glicero-żelatynowych z użyciem gliceryny jako cieczy immersyjnej. Obserwacje mikroskopowe wykonywano za pomocą mikrokamery OLYMPUS S.C.-100 sprzężonej z mikroskopem Olympus BX 51. Aby wyeliminować zróżnicowanie barw wynikające ze zróżnicowania grubości i ewentualnie koloru medium mikroskopowego, stosowano funkcję automatycznej korekty tła do koloru białego.

Tabela 8

Wartości wskaźnika TAI w skałach kambryjskich z otworu wiertniczego Zaręby IG 2

Values of the TAI index in the Cambrian sediments from borehole Zaręby IG 2

Głębokość Depth [m]	Wskaźnik TAI Index TAI Engelhardt i in., 1992
1231,0	5+ – 6
1256,6	5+ – 6
1290,0	5+ – 6
1300,0	6
1305,0	5+6
1342,0	5+6
1347,0	6
1359,5	6
1376,5	6

Wyniki

Dla każdej z badanych próbek (tab. 8) dokonywano niezależnych badań bazujących na co najmniej 20 obserwacjach. W każdej z nich znajdowano palinomorfy przydatne do określenia stopnia dojrzałości termicznej materii organicznej. Do obserwacji typowano tylko te formy, które nie miały żadnych cech, mogących wskazywać na redepozycję materiału organicznego. Obserwacje wykazały, że we wszystkich próbkach jest obecna wysoce dojrzała materia organiczna reprezentująca stadia 5+–6, przyjmowanej przez AMOCO skali przemian termicznych, odpowiadająca pograniczu okien „kondensatu" – „gazu mokrego" oraz oknu „gazowemu" (fig. 34). Kolor obserwowanych form jest z reguły ciemnobrązowy, ale widać bardzo wyraźne zróżnicowanie odcieni w zależności od grubości okazu albo jego fragmentu. Warto jednak odnotować fakt, że nawet bardzo cienkie ścianki obserwowanych akritarch nie ulegały degradacji, ale zachowywały się w całości. Tego typu obserwacje wskazują na obecność stadiów 5+–6 skali dojrzałości termicznej AMOCO.

Bardzo ciekawą i ważną z punktu widzenia badań regionalnych obserwacją jest porównanie dojrzałości termicznej akritarch rozpoznanych w profilu kambru otworu wiertniczego Zaręby IG 2 z wynikami podobnych badań, prowadzonych w obszarach sąsiednich. Stopień dojrzałości termicznej akritarch w badanym otworze jest wyraźnie wyższy (fig. 34) niż w równowiekowych skałach kambryjskich z Kamieńca (antyklinorium chęcińsko-klimontowskie). Różnicę tę trudno wytłumaczyć tylko faktem pogrążenia kambru, rozpoznanego w badanym otworze, na głębokość ponad 1000 m, ponieważ akritarchy, występujące na takiej samej głębokości w wierceniu Kowala 1, położonym na obszarze antyklinorium chęcińsko-klimontowskiego, nie wykazują podwyższonej dojrzałości termicznej. Znajdowane w kambrze otworu wiertniczego Zaręby IG 2 palinomorfy mają podobny kolor (choć są jednak zauważalnie jaśniejsze) do nieco młodszych zespołów palinomorf występujących w południowej części antykliny łysogórskiej, bezpośrednio na północ od linii uskoku świętokrzyskiego. Dojrzałość termiczna skał kambryjskich z Zaręb wydaje się być zatem bardziej zbliżona do skał reprezentujących formację łupków z Gór Pieprzowych (Orłowski, 1975), niż do równowiekowych formacji skalnych południowej części Gór Świętokrzyskich. W świetle tych obserwacji, na planie przedstawiającym rozkład dojrzałości termicznej kambryjskiej materii organicznej, synklinorium kielecko-łagowskie może być postrzegane, jako strefa przejściowa między regionem kieleckim i łysogórskim.

Dariusz WIĘCŁAW, Maciej J. KOTARBA

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MATERII ORGANICZNEJ UTWORÓW FAMENU

Wstęp

Obszar Gór Świętokrzyskich jest przedmiotem badań geochemii organicznej już od ponad 40 lat (Królicka, 1962). Ze względu na stwierdzenie występowania objawów ciężkiej ropy w szczelinach i spękaniach (Jurkiewicz, Żakowa, 1961; Jurkiewicz, Kowalczewski, 1965), obszar ten był uważany za perspektywiczny dla występowania złóż ropy i gazu. Problematyką geochemicznej charakterystyki rozproszonej materii organicznej oraz „martwej ropy" zajmowali się również Marynowski i in. (1993, 2000, 2001), Czechowski i in. (1994), Marynowski (1997) oraz Malec i in. (2010). Dotychczasowe badania geochemiczne potencjalnych skał macierzystych w regionie świętokrzyskim wykazały, że najbogatsze w materię organiczną są utwory famenu reprezentowane przez fację marglisto-wapienną

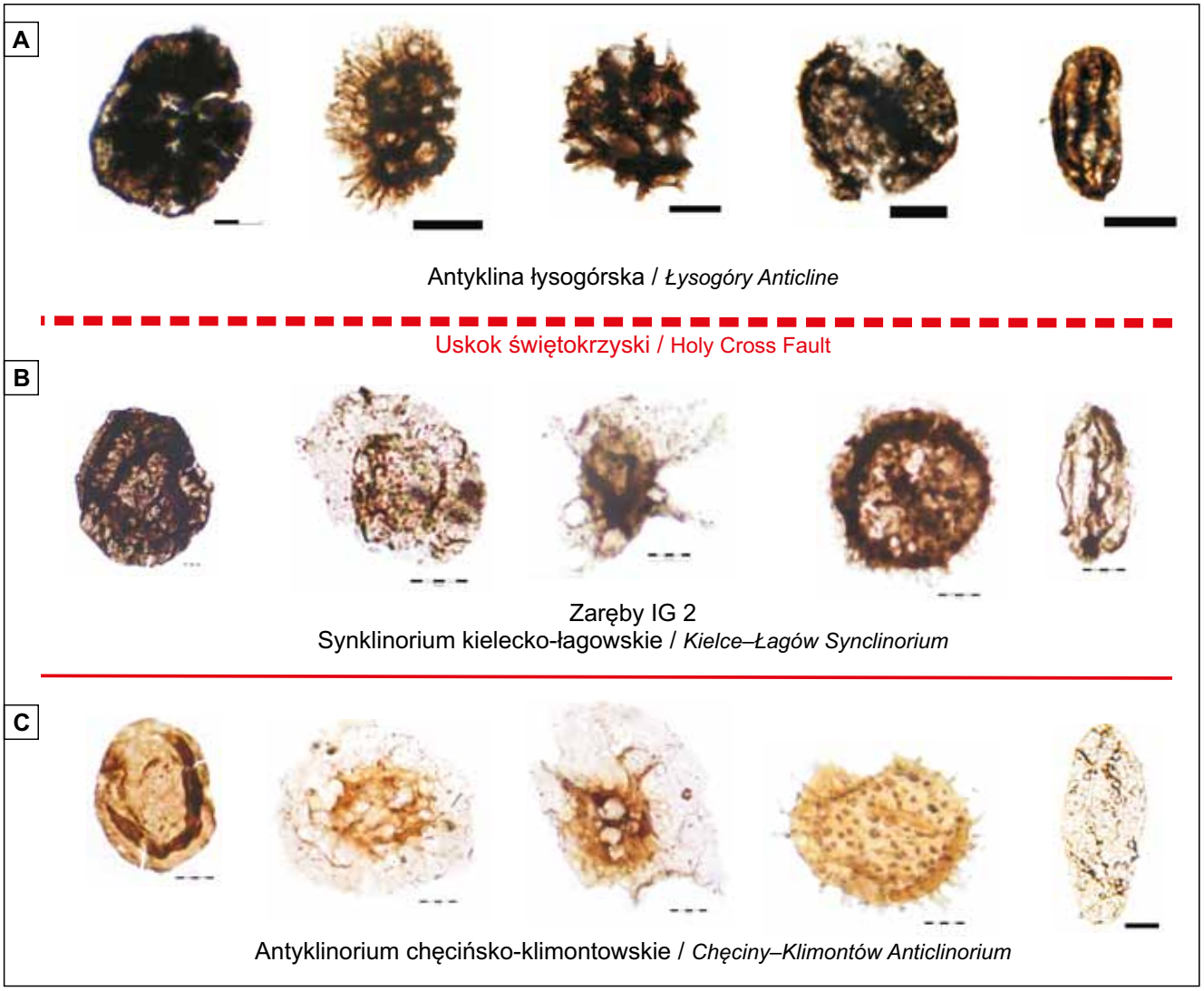

Fig. 34. Porównanie dojrzałości termicznej palinomorf kambru z otworu wiertniczego Zaręby IG 2 z dojrzałością akritarch ze zbliżonych wiekowo skał kambryjskich występujących na sąsiednich obszarach

Formacja łupków z Gór Pieprzowych – niższa część III oddziału kambru – antyklina łysogórska – index TAI – 6–7. Kambr z otworu Zaręby IG 2, formacja łupków z Kamieńca – wyższa część II oddziału kambru – synklinorium kielecko-łagowskie – index TAI 5+–6. Kambr z odsłonięcia w Kamieńcu, formacja łupków z Kamieńca – wyższa część II oddziału kambru – antyklinorium chęcińsko-klimontowskie – index TAI 3–4

Comparison of the thermal maturity of Cambrian palynomorphs from Zaręby IG 2 borehole with similar age acritarchs from Cambrian rocks in the adjacent areas

Mts. Pepper Shale Formation – lower part of the Cambrian Series III – Łysogóry Anticline – TAI index value – 6–7. Cambrian rocks from Zaręby IG 2 borehole, Kamieniec Shale Formation – upper part of the Cambrian Series II – Kielce – Łagów Synclinorium – TAI index value – 5+–6. Cambrian rocks from Zaręby IG 2 borehole, Kamieniec Shale Formation – upper part of the Cambrian Series II – Chęciny–Klimontów Anticlinorium – TAI index value – 3–4

(Joachimski i in., 2001; Malec i in., 2007; Marynowski, Filipiak, 2007).

Podstawowym celem badań geochemii organicznej utworów famenu w profilu odwiertu wiertniczego Zaręby IG 2 było określenie ilości, typu genetycznego i stopnia przeobrażenia rozproszonej w nich materii organicznej oraz ocena ich potencjału węglowodorowego. Analizie poddano wyniki badań geochemicznych 37 próbek rdzeniowych z interwału głęb. 81,5–173,3 m. Badania pirolityczne – Rock-Eval – wykonano dla całej populacji próbek (tab. 9), analizy zawartości bituminów wykonano dla 17 próbek (tab. 9), badania składu grupowego bituminów – dla 6 próbek (tab. 9), analizy dystrybucji n-alkanów i izoprenoidów – 1 próbki (tab. 10) oraz analizy trwałych izotopów węgla w kerogenie, bituminach i ich frakcjach – dla 2 próbek (tab. 11).

Badania analityczne wykonano w laboratorium Katedry Analiz Środowiskowych, Kartografii i Geologii Gospodarczej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie.

Tabela 9

Wyniki analizy Rock-Eval oraz zawartości i składu grupowego bituminów utworów famenu w profilu otworu wiertniczego Zaręby IG 2

Results of the Rock-Eval analysis, content and fraction composition of bitumen extracted from the Famennian strata in Zaręby IG 2 borehole

Głębokość Depth [m]	Litologia Lithology	Analiza Rock-Eval Rock-Eval analyis								Bituminy Bitumen		Frakcje [% wag.] Fractions [wt. %]			
		TOC	T_{max}	S_1	S_2	S_3	PI	HI	OI	[mg/g skały] [mg/g rock]	[mg/g TOC]	nas. sat.	aro.	żyw. res.	asf. asph.
81,5	mar.	1,84	444	0,47	5,9	0,12	0,07	321	7	2,11	115				
83,5	mar.	1,70	445	0,59	5,6	0,13	0,10	329	8						
87,6	mar.	1,91	442	0,50	6,1	0,15	0,08	320	8	2,34	123	14	14	24	48
91,0	mar.	1,68	445	0,49	5,9	0,16	0,08	348	10						
93,5	mar.	1,19	444	0,34	2,4	0,17	0,13	198	14						
97,8	mar.	1,19	440	0,37	2,8	0,19	0,12	236	16						
100,0	mar.	1,85	444	0,48	6,0	0,15	0,07	322	8	2,33	126				
102,5	mar.	1,95	441	0,44	6,2	0,25	0,07	319	13	2,28	117				
104,7	mar.	0,98	445	0,31	2,3	0,18	0,12	237	18						
109,2	wap. mar.	1,63	444	0,58	5,2	0,08	0,10	318	5						
111,5	wap. mar.	1,90	438	0,54	6,5	0,16	0,08	344	8	2,26	119	15	17	26	42
113,6	wap. mar.	1,93	442	0,51	6,2	0,19	0,08	319	10						
117,3	wap. mar.	1,22	444	0,38	2,3	0,25	0,14	190	20						
118,9	wap. mar.	1,06	442	0,39	2,5	0,07	0,14	232	7	1,18	111				
118,9	wap. mar.	1,25	440	0,40	2,7	0,19	0,13	217	15						
121,8	wap. mar.	1,95	442	0,50	6,5	0,18	0,07	334	9	2,32	119				
124,0	wap. mar.	1,68	444	0,52	6,0	0,13	0,08	358	8						
125,8	wap. mar.	1,90	444	0,55	6,2	0,16	0,08	328	8	2,18	115				
129,8	wap. mar.	1,24	443	0,53	2,4	0,21	0,18	193	17						
131,9	wap. mar.	1,85	444	0,51	5,9	0,12	0,08	319	6	2,26	122	15	16	27	42
133,9	wap. mar.	1,69	445	0,51	6,0	0,17	0,08	355	10						
136,0	wap. mar.	1,59	444	0,47	5,6	0,17	0,08	355	11	1,98	125				
137,8	wap. mar.	1,02	441	0,34	2,7	0,21	0,11	260	21						
140,1	wap. mar.	1,23	442	0,36	2,7	0,20	0,12	219	16	1,24	101				
143,7	wap. mar.	1,11	443	0,38	2,3	0,13	0,14	211	12						
147,8	wap. mar.	1,22	444	0,37	2,5	0,18	0,13	202	15						
150,2	wap. mar.	1,99	444	0,54	5,8	0,25	0,08	293	13	2,31	116	14	17	27	42
152,9	wap. mar.	1,21	444	0,34	2,5	0,18	0,12	208	15						
156,1	wap. mar.	1,25	444	0,36	2,6	0,18	0,12	210	14						
157,3	wap. mar.	1,84	443	0,47	6,2	0,18	0,07	338	10	2,28	124				
160,0	wap. mar.	1,83	439	0,57	6,5	0,06	0,08	355	3	2,56	140	16	20	28	36
161,6	wap. mar.	1,63	445	0,53	5,9	0,00	0,08	362	0						
163,3	wap. mar.	1,77	444	0,60	6,0	0,08	0,09	340	5	2,32	131				
164,9	wap. mar.	1,07	441	0,41	2,7	0,19	0,13	248	18						
165,5	wap. mar.	1,10	443	0,30	2,4	0,17	0,11	216	15						
170,9	wap. mar.	1,83	444	0,51	5,7	0,09	0,08	310	5	2,36	129				
173,3	wap. mar.	1,90	444	0,49	6,0	0,17	0,08	315	9	2,41	127	12	16	30	42

TOC – całkowita zawartość węgla organicznego [% wag.]; T_{max} – temperatura, przy której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów [°C]; S_1 – zawartość wolnych węglowodorów mg HC/g skały; S_2 – szczątkowy potencjał genetyczny [mg HC/g skały]; S_3 – ilość CO_2 powstałego podczas pirolizy materii organicznej [mg CO_2/g skały]; PI – wskaźnik generowania = $S_1/(S_1 + S_2)$; HI – wskaźnik wodorowy [mg HC/g TOC]; OI – wskaźnik tlenowy [mg CO_2/g TOC]; nas. – węglowodory nasycone; aro. – węglowodory aromatyczne; żyw. – żywice; asf. – asfalteny; mar. – margle; wap. mar. – wapienie margliste

TOC – total organic carbon content [wt. %]; T_{max} – temperature of maximum of the S_2 peak [°C]; S_1 – oil and gas yeld [mg HC/g rock]; S_2 – residual hydrocarbon potential [mg HC/g rock]; S_3 – CO_2 from pyrolysis of organic matter [mg CO_2/g rock]; PI – production index = $S_1/(S_1 + S_2)$; HI – hydrogen index [mg HC/g TOC]; OI – oxygen index [mg CO_2/g TOC]; sat. – saturates; aro. – aromatics; res. – resins; asph. – asphaltenes; mar. – marls; wap. mar. – marly limestones

Tabela 10

Wskaźniki geochemiczne określone na podstawie dystrybucji *n*-alkanów i izoprenoidów w bituminach z utworów famenu w profilu otworu wiertniczego Zaręby IG 2

Geochemical indices calculated from distribution of the n-alkanes and isoprenoids of bitumen extracted from the Famennian strata in Zaręby IG 2 borehole

Głębokość Depth [m]	Litologia Lithology	$CPI_{(Total)}$	$CPI_{(17–23)}$	$CPI_{(25–31)}$	Pristan/Fitan Pristane/Phytane	Pristan/*n*-C_{17} Pristane/n-C_{17}	Fitan/*n*-C_{18} Phytane/n-C_{18}
160,0	wap. mar.	1,02	0,96	1,08	0,63	0,67	0,55

$CPI_{(Total)} = [(C_{17}+C_{19}+...+C_{27}+C_{29})+(C_{19}+C_{21}+...+C_{29}+C_{31})]/[2*(C_{18}+C_{20}+...+C_{28}+C_{30})]$;
$CPI_{(17–23)} = [(C_{17}+C_{19}+C_{21})+(C_{19}+C_{21}+C_{23})]/[2*(C_{18}+C_{20}+C_{22})]$;
$CPI_{(25–31)} = [(C_{25}+C_{27}+C_{29})+(C_{27}+C_{29}+C_{31})]/[2*(C_{26}+C_{28}+C_{30})]$;
wap. mar. – wapienie margliste / marly limestones

Tabela 11

Skład trwałych izotopów węgla w bituminach, ich poszczególnych frakcjach i kerogenie utworów famenu w profilu otworu wiertniczego Zaręby IG 2

Stable carbon isotope composition of bitumen, its fractions and kerogen of the Famennian strata in Zaręby IG 2 borehole

Głębokość Depth [m]	Litologia Lithology	Trwałe izotopy węgla $\delta^{13}C$ [‰] Stable carbon isotopes [‰]						CV
		nas. sat.	bituminy bitumen	aro. aro.	żyw. res.	asf. asph.	kerogen	
131,9	wap. mar.	–29,2	–28,0	–27,6	–27,6	–27,4	–27,5	0,95
160,0	wap. mar.	–29,4	–27,9	–27,5	–27,8	–27,6	–27,5	1,56

nas. – węglowodory nasycone; aro. – węglowodory aromatyczne; żyw. – żywice; asf. – asfalteny; wap. mar. – wapienie margliste; CV – zmienna kanonicza = $–2.53*\delta^{13}C$ (nas.) + $2.22*\delta^{13}C$ (aro.) – 11.65 (Sofer, 1984)
sat. – saturates; aro. – aromatics; res. – resins; asph. – asphaltenes; mar. – marls; wap. mar. – marly limestones; CV – canonical variable

Metody badań analitycznych

Próbki potencjalnych skał macierzystych po usunięciu ewentualnych zanieczyszczeń (z osprzętu wiertniczego lub płuczkowych) skruszono do frakcji poniżej 5 mm, a następnie porcję skały (ok. 150 g) zmielono za pomocą młynka obrotowego do frakcji poniżej 0,2 mm. Próbka analityczna 0.2 jest wyjściową dla analizy pirolitycznej Rock-Eval oraz ekstrakcji bituminów. Przygotowanie próbki kerogenu do badań składu trwałych izotopów węgla polegało na usunięciu węglanów ze skały po ekstrakcji bituminów przez działanie 10% wag. HCl na gorąco oraz wymyciu pozostałości wodą destylowaną do zaniku reakcji na jony chlorkowe w przesączu.

Analizę pirolityczną wykonano na aparacie Rock-Eval II wyposażonym w moduł do oznaczania węgla organicznego (Espitalié i in., 1977; 1985). Podstawowymi parametrami mierzonymi przez Rock-Eval są: zawartość wolnych węglowodorów obecnych w próbce i uwolnionych w trakcie pirolizy w temperaturze 300°C (S1), ilość węglowodorów powstałych podczas pierwotnego krakingu kerogenu w temperaturze 300–600°C (S2), temperatura Tmax, określana z maksymalnego wychylenia na piku S2, czyli z punktu maksimum generowania węglowodorów, ilość dwutlenku węgla powstałego w czasie pirolizy (S3) oraz zawartość rezydualnego węgla organicznego wyznaczona na podstawie ilości CO_2 powstałego w czasie spalania w temperaturze 600°C (S4). Pomierzone parametry stanowią podstawę do obliczenia wskaźników: całkowita zawartość węgla organicznego (TOC), S2/S3, produkcyjności (PI), wodorowy (HI) oraz tlenowy (OI). Szczegółowy opis metodyki zawarty jest między innymi w pracach Kotarby i Szafrana (1985) oraz Wilczka i Merty (1992). Wartości pomierzonych parametrów oraz obliczone wskaźniki pozwalają na charakterystykę naftową badanej skały, określając ilość, typ genetyczny i stopień przeobrażenia obecnej w niej materii organicznej (Espitalié i in., 1985; Peters, 1986; Peters, Cassa, 1994; Hunt, 1996).

Ekstrakcję bituminów ze skały przeprowadzono w aparacie Soxhleta. Jako czynnik ekstrahujący stosowano mieszaninę dichlorometan (DCM) – metanol (MeOH), połączone w stosunku objętościowym 93:7. Ekstrakcję prowadzono aż do momentu zaniku luminescencji rozpuszczalnika w syfonie aparatu ekstrakcyjnego po naświetlaniu lampą UV. W przypadku zaobserwowania w ekstrakcie kryształów siarki rodzimej usuwano ją na metalicznej, aktywowanej miedzi.

Asfalteny wydzielono z bituminów przez wytrącanie w heksanie; otrzymane malteny rozdzielono na frakcje węglowodorów nasyconych, węglowodorów aromatycznych i żywic na kolumnie chromatograficznej (20,0×0,6 cm, wypełnienie silikażel – tlenek glinu 1 : 2 obj.), stosując jako eluenty odpowiednio heksan, benzen i mieszaninę benzen-metanol (1 : 1 obj.).

Frakcję węglowodorów nasyconych otrzymanych z rozdziału grupowego bituminów poddano analizie na chromatografie gazowym firmy Hewlett Packard 5890 seria II, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID)

oraz kolumnę kapilarną o długości 25 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm z fazą stacjonarną HP-1 (Methyl Silicone Gum) o grubości filmu 0,52 µm. Komora termostatowa kolumny była programowana następująco: początek analizy 110°C przez 1 min., wzrost liniowy temperatury 5°C/min do temperatury 315°C, izotermiczne ogrzewanie w 315°C przez 15 min. Jako gazu nośnego użyto azotu (przepływ przez kolumnę wynosił 2,7 ml/min.).

Skład trwałych izotopów węgla w bituminach, ich poszczególnych frakcjach i kerogenie oznaczono metodą "on-line" na spektrometrze masowym Finnigan Delta Plus sprzężonym z analizatorem elementarnym Carlo Erba 1108 EA i podano w konotacji $\delta^{13}C$. Błąd całkowity oznaczenia $\delta^{13}C$, uwzględniający preparatykę próbki, wynosi ±0,2‰.

Wyniki badań geochemicznych

Wyniki badań geochemicznych materii organicznej obecnej w utworach famenu w profilu odwiertu Zaręby IG 2 przedstawiono w tabelach 9–11. Z facji marglistej opróbowanej w interwale 81,5–104,7 m pobrano 9 próbek, a z facji wapieni marglistych w interwale 109,2–173,3 m – 28 próbek. Głębokościowy rozkład wartości wybranych parametrów i wskaźników uzyskanych z analizy Rock-Eval przedstawiono na figurze 35.

W badanym interwale utwory famenu zarówno w facji marglistej, jak i wapieni marglistych, zawierają węgiel organiczny w ilości od 0,98 do 1,99% wag. (średnio 1,55% wag., tab. 9). Poziomy wzbogacone w TOC, powyżej 1,5%

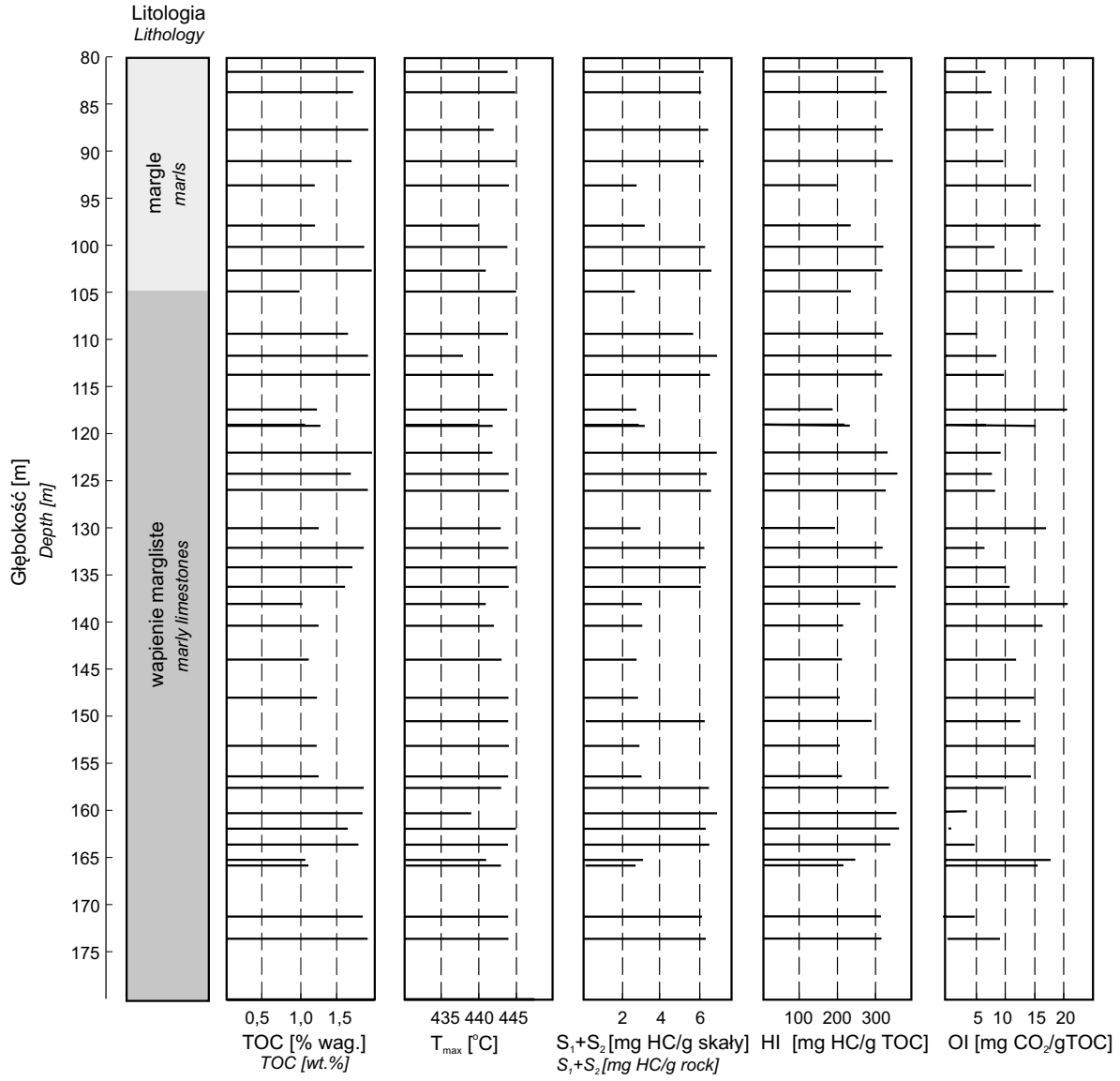

Fig. 35. Rozkład głębokościowy parametrów i wskaźników analizy Rock-Eval: całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC), potencjału węglowodorowego (S_1+S_2), temperatury maksymalnej (T_{max}), wskaźnika wodorowego (HI) oraz wskaźnika tlenowego (OI) w badanym interwale utworów famenu

Depth distribution of parameters and indices of Rock-Eval analysis: total organic carbon (TOC), T_{max} temperature, hydrocarbon potential (S1+S2), hydrogen index (HI) and oxygen index (OI) in analysed Famennian interval

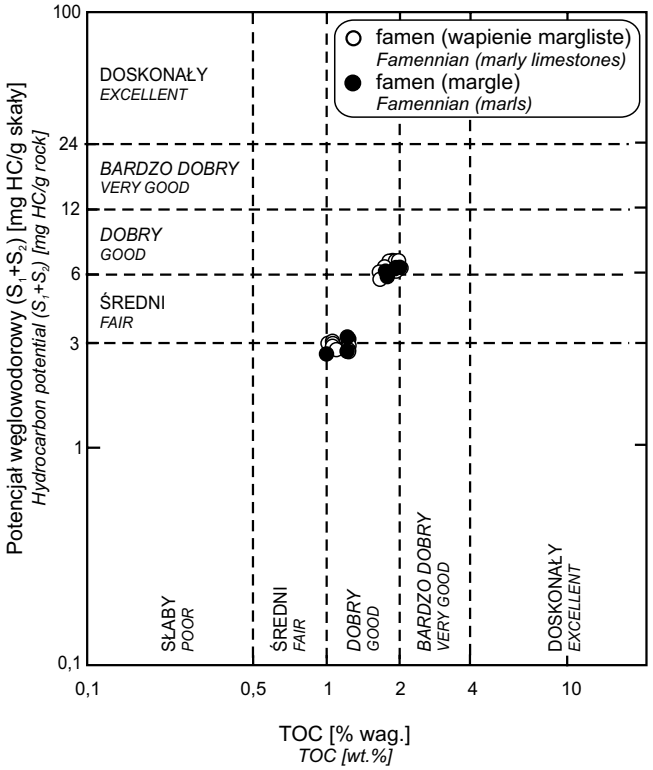

Fig. 36. Diagram potencjalnej macierzystości utworów famenu. Klasyfikacja wg Petersa i Cassy (1994)

Petroleum source quality diagram of the Famennian strata. Criteria after Peters, Cassa (1994)

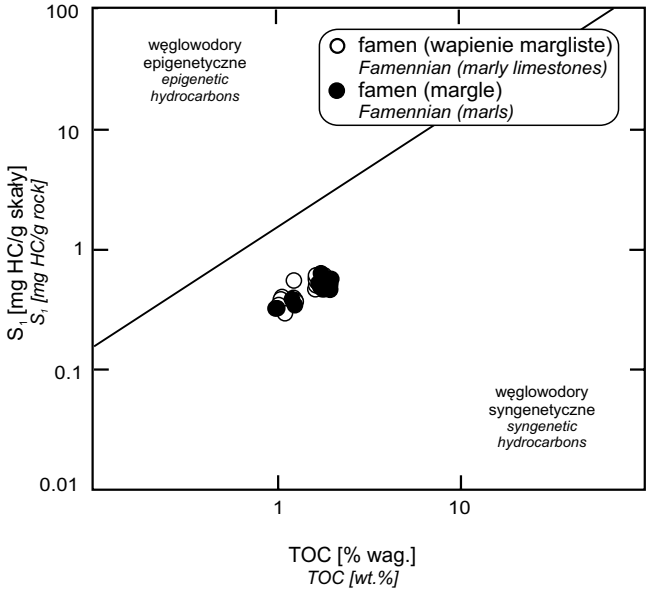

Fig. 38. Identyfikacja węglowodorów syngenetycznych i epigenetycznych w utworach famenu na podstawie zależności zawartości wolnych węglowodorów i całkowitej zawartości węgla organicznego. Przebieg granicy wg Hunta (1996)

Oil and gas yield vs. total organic carbon content for identification of syn- and epigenetic hydrocarbons in the Famennian strata. Criteria after Hunt (1996)

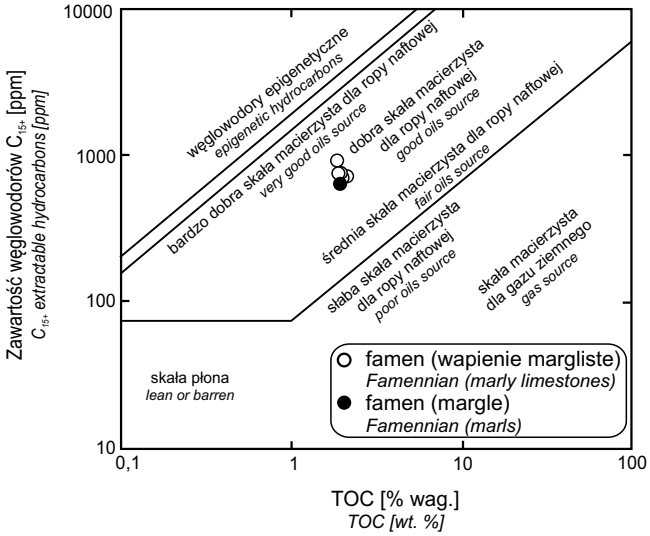

Fig. 37. Diagram potencjalnej macierzystości utworów dewonu na podstawie korelacji zawartości węglowodorów C_{15+} i całkowitej zawartości węgla organicznego. Klasyfikacja wg Hunta (1979) i Leenheer (1984)

Petroleum source quality based on correlation of extractable C_{15+} hydrocarbons content and total organic carbon content. Criteria after Hunt (1979) and Leenheer (1984)

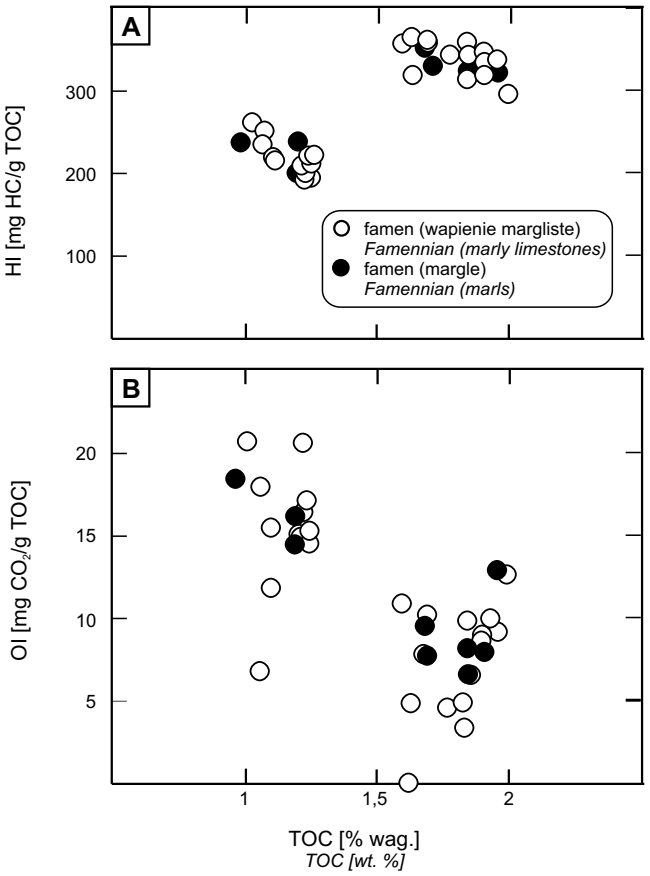

Fig. 39. Korelacja wskaźnika wodorowego (A) oraz wskaźnika tlenowego (B) z całkowitą zawartością węgla organicznego

Rock-Eval hydrogen index (A) and oxygen index (B) versus total organic carbon

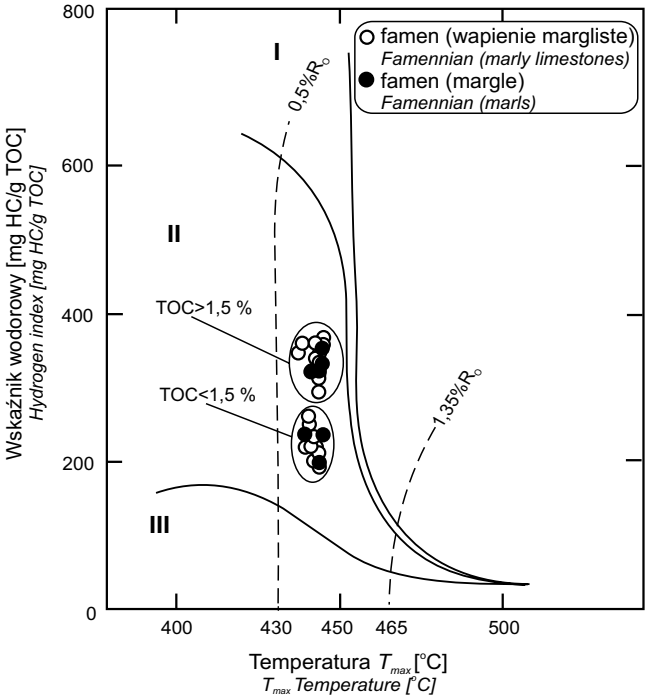

Fig. 40. Korelacja wskaźnika wodorowego i temperatury T_{max}. Krzywe przeobrażenia poszczególnych typów kerogenu i zakresy dojrzałości termicznej wg Espitalié i in. (1985)

Hydrogen index vs. T_{max} temperature. Maturation paths for individual kerogens after Espitalié *et al.* (1985)

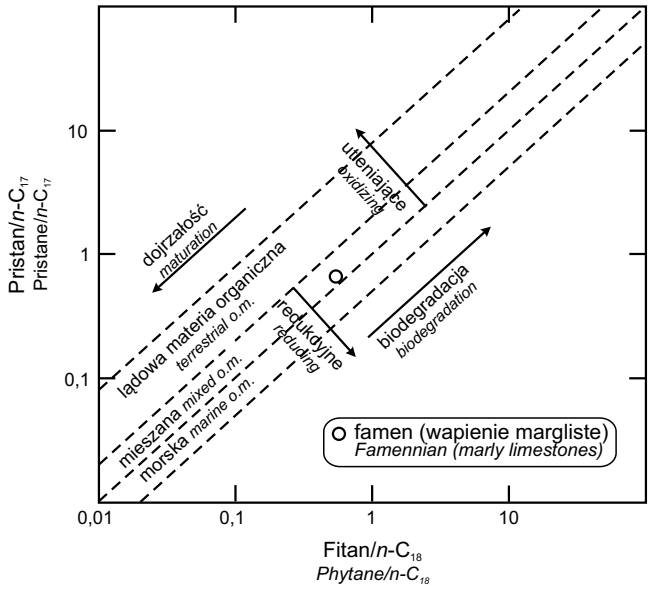

Fig. 42. Charakterystyka genetyczna bituminów na podstawie korelacji wskaźników pristan/*n*-C_{17} i fitan/*n*-C_{18}. Klasyfikacja wg Shanmugam (1985)

O.M. – materia organiczna

Genetic characterization of bitumen in terms of pristane/*n*-C_{17} and phytane/*n*-C_{18}. Criteria after Shanmugam (1985)

O.M. – organic matter

wag., występują w całym interwale (fig. 35). Sumaryczna zawartość węglowodorów (wolnych i rezydualnych) zmienia się od 2,3 do 6,5 mg HC/g TOC (tab. 9; fig. 35). Według kryterów zaproponowanych przez Petersa i Cassę (1994), badane utwory są średnią lub dobrą skałą macierzystą (fig. 36). Ocenę tę potwierdzono korelacją zawartości węglowodorów ekstrahowanych oraz zawartości TOC (fig. 37). Niskie wartości parametru S1 oraz wskaźnika PI (tab. 9) dowodzą, że wolne węglowodory są syngenetyczne ze współwystępującym kerogenem (fig. 38). Niskie wartości wskaźnika tlenowego w całym badanym interwale, maksymalnie 21 mg CO_2/g TOC (tab. 9; fig. 35) sugerują, że analizowane utwory nie zostały poddane procesom utleniania materii organicznej; jednakże obserwuje się wyraźną zależność wartości wskaźników wodorowego i tlenowego z zawartością TOC (fig. 39). Próbki uboższe w węgiel organiczny charakteryzują się statystycznie niższymi wartościami HI oraz wyższymi OI, co może być wynikiem syngenetycznego lub postdiagenetycznego utleniania materii organicznej. Nie jest również wykluczony tzw. *mineral*

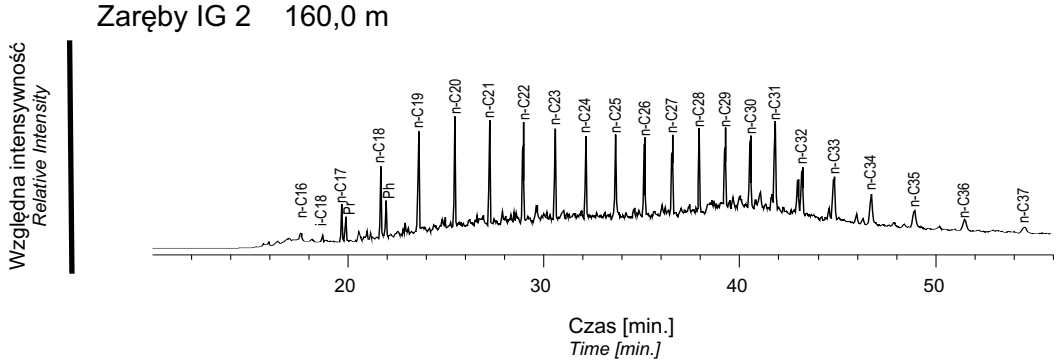

Fig. 41. Dystrybucja *n*-alkanów i izoprenoidów w bituminach

Pr – pristan; Ph – fitan

n-Alkane and isoprenoid distribution in bitumen

Pr – pristane; Ph – phytane

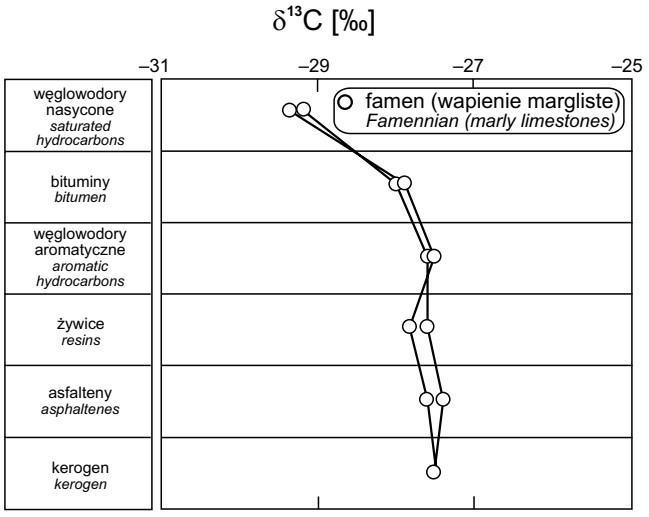

Fig. 43. Skład trwałych izotopów węgla w bituminach, ich poszczególnych frakcjach i kerogenie w utworach famenu

Stable carbon isotope composition of bitumen, its fractions and kerogen from Famennian strata

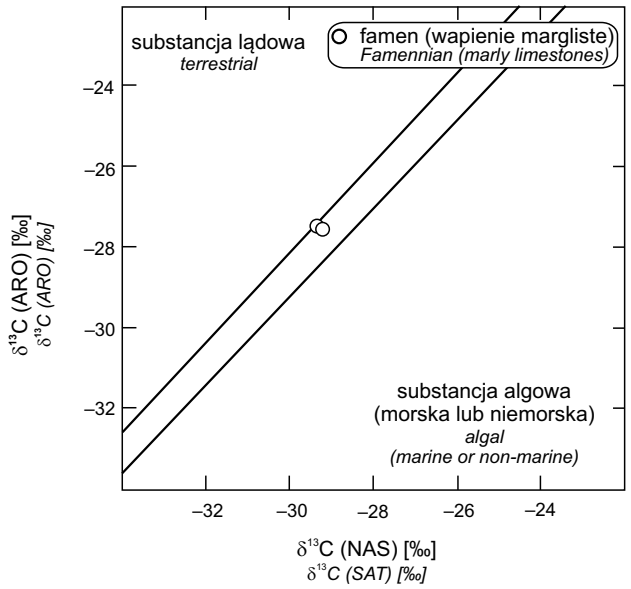

Fig. 44. Charakterystyka genetyczna bituminów ekstrahowanych z utworów famenu na podstawie korelacji składu trwałych izotopów węgla w węglowodorach nasyconych i węglowodorach aromatycznych. Klasyfikacja genetyczna wg Sofera (1984)

Stable carbon isotope composition of aromatic hydrocarbons versus saturated hydrocarbons for bitumen extracted from Famennian strata. Genetic fields after Sofer (1984)

matrix effect, czyli wpływ szkieletu mineralnego na wartości parametrów i wskaźników oznaczanych metodą Rock-Eval (Espitalié i in., 1985), dlatego określenie typu genetycznego materii organicznej zdeponowanej w badanych utworach jest najbardziej wiarygodne na podstawie wyników badań próbek najbogatszych w materię organiczną, gdyż materia organiczna tam obecna nie została najprawdopodobniej naruszona przez procesy wtórne. Wartości wskaźnika wodorowego próbek bogatych w TOC wynoszące od 293 do 362 mg HC/g TOC, według kryteriów Petersa, Cassy (1994), świadczą o obecności mieszanego, ropotwórczo-gazotwórczego kerogenu typu II/III (tab. 9; fig. 40). Analiza dystrybucji n-alkanów i izoprenoidów w bituminach wyekstrahowanych z próbki pobranej z głębokości 160,0 m (wapienie margliste), przez występowanie na chromatogramie dwóch maksimów przy n-C_{20} oraz n-C_{31} (fig. 41), oraz wartości stosunków pristan/n-C_{17} oraz fitan/n-C_{18} (fig. 42) potwierdza ich powiązanie z mieszaną, morsko-lądową materią organiczną (Shanmugam, 1985). Przewaga węglowodorów parzystowęglowych nad nieparzystowęglowymi (wskaźnik CPI) w zakresie C_{17}–C_{23} (tab. 10) sugeruje ich generowanie przez morską materię organiczną zdeponowaną w środowisku węglanowym (Bray, Evans, 1961). Odwrotną relację węglowodorów parzysto- i nieparzystowęglowych obserwuje się dla węglowodorów o długości łańcucha C_{25}–C_{31} (tab. 10), co można interpretować jako powiązanie z materią organiczną zdeponowaną w skałach o dominującym udziale facji klastycznych. Wartość wskaźnika pristan/fitan poniżej jedności (tab. 10) sugeruje anoksyczne środowisko depozycji materii organicznej (Didyk i in., 1978). Badania składu trwałych izotopów węgla w bituminach, ich poszczególnych frakcjach i kerogenie dwóch próbek z facji wapieni marglistych (tab. 11; fig. 43–45) świadczą o obecności w obydwu próbkach identycznej, morsko-lądowej materii organicznej oraz potwierdzają syngenetyczność bituminów i kerogenu.

Stopień przeobrażenia badanych utworów famenu, opisany wartościami temperatury T_{max} w zakresie od 438 do 445°C (tab. 9) odpowiada początkowemu etapowi niskotemperaturowego procesu termogenicznego („okna ropnego”) (fig. 40).

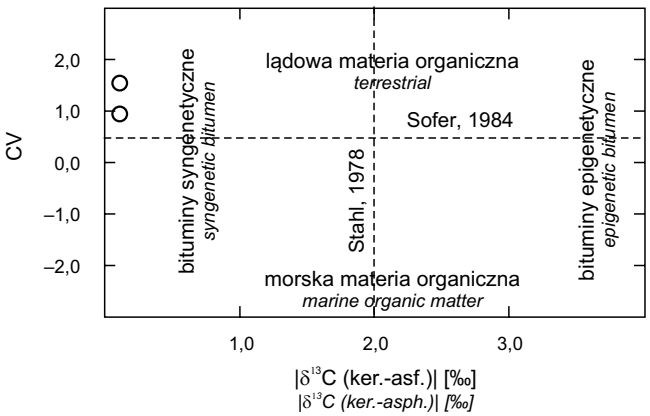

Fig. 45. Korelacja zmiennej kanoniczej oraz bezwzględnej wartości różnicy składu trwałych izotopów węgla w kerogenie i asfaltenach. Przebieg linii genetycznych wg Stahla (1978) oraz Sofera (1984)

Canonical variable vs. the absolute value of difference between stable carbon isotope composition of asphaltenes and kerogen. Genetic lines after Stahl (1978) and Sofer (1984)

Podsumowanie

Ilościowej i jakościowej oceny materii organicznej rozproszonej w utworach famenu profilu odwiertu Zaręby IG 2 dokonano na podstawie analizy geochemicznej 37 próbek rdzeniowych pobranych z interwału 81,5–173,3 m. Ilość kopalnej materii organicznej waha się od 1 do 2% wag. TOC i świadczy o obecności dobrej skały macierzystej. Potencjał węglowodorowy badanych wydzieleń litostratygraficznych, wyrażony zawartością węglowodorów (S1 + S2 z analizy Rock-Eval) zmienia się od 2,3 do 6,5 mg HC/g skały. Wartości powyżej 5 mg HC/g skały, wskazujące na obecność dobrej skały macierzystej dla węglowodorów występują równomiernie w całym badanym interwale. Wskaźnik wodorowy (HI) przyjmuje wartości od 190 do 362 mg/g TOC świadczące o zadawalających własnościach macierzystości badanych skał. Wyniki wszystkich przeprowadzonych badań (Rock-Eval, dystrybucji n-alkanów i izoprenoidów oraz składu trwałych izotopów węgla w bituminach, ich poszczególnych frakcjach i kerogenie) sugerują obecność mieszanego, morsko-lądowego kerogenu typu II/III, który był najprawdopodobniej deponowany w środowisku redukcyjnym, a jego stopień przeobrażenia termicznego opisany wartościami temperatury T_{max} od 438 do 445°C odpowiada początkowej fazie niskotemperaturowych procesów termokatalitycznych („okno ropne").

Autorzy serdecznie dziękują Panom A. Kowalskiemu, T. Kowalskiemu oraz H. Zychowi z Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie za pomoc w pracach analitycznych.

Paweł KOSAKOWSKI

REKONSTRUKCJA HISTORII POGRĄŻANIA I EWOLUCJI TERMICZNEJ ORAZ ROZWÓJ DOJRZAŁOŚCI MATERII ORGANICZNEJ

Metodyka

Rekonstrukcję historii pogrążania utworów paleozoiku i czwartorzędu, wyróżnionych w profilu osadowym otworu wiertniczego Zaręby IG 2 oraz rekonstrukcję ewolucji termicznej basenu przeprowadzono przy użyciu techniki jednowymiarowych modelowań z wykorzystaniem programu BasinMod® 1-D firmy Platte River.

W procedurze modelowań zrekonstruowano historię pogrążania profilu osadowego w otworze oraz ewolucję strumienia cieplnego. W historii pogrążania zdefiniowano miąższość, litologię i wiek stratygraficzny poszczególnych horyzontów wyróżnionych w profilu otworu. W przypadkach gdy nie dysponowano dokładnymi informacjami, szczególnie w zakresie litologii przewiercanych poziomów stratygraficznych, wykorzystywano dane uśrednione z sąsiednich otworów. Dla poszczególnych jednostek stratygraficznych w bibliotece programu tworzono nowe wydzielenia litologiczne przez przyjęcie proporcji między podstawowymi składnikami litologicznymi, a następnie wyliczano dla nich wartości parametrów petrofizycznych.

W modelu pogrążania uwzględniono poprawkę na dekompakcję z zastosowaniem algorytmu Sclatera i Christiego (1980). Miąższości zerodowanych części profilu rekonstruowano w procedurze modelowań dojrzałości termicznej, tj. szacowano je na podstawie ekstrapolacji trendu dojrzałości termicznej do wartości powierzchniowych. Modelowanie dojrzałości prowadzono metodą *forward*, tj. zakładano stan wyjściowy i definiowano rodzaj procesu geologicznego, a następnie wyliczano jego skutek dla współczesnego rozkładu dojrzałości termicznej w profilu. W przypadku niezgodności między dojrzałością wyliczaną a pomierzoną, procedurę powtarzano przy założeniu innych parametrów modelu, aż do osiągnięcia zadowalającej kalibracji modelu. Dojrzałość termiczną wyliczano z zastosowaniem algorytmu Sweeneya i Burnhama (1990). Do kalibracji słuszności założeń w modelu pogrążeniowo-termicznym wykorzystano wyniki pomiarów temperatury T_{max} z analizy pirolitycznej Rock-Eval (Więcław, ten tom) oraz materiały publikowane na temat rejonu kieleckiego Gór Świętokrzyskich. W rekonstrukcji historii termicznej uwzględniono współczesny reżim cieplny oraz zmiany średniej temperatury powierzchniowej w zależności od pozycji geograficznej analizowanego obszaru w czasie geologicznym (Wygrala, 1989; Yalcin i in., 1997; Nawrocki i in., 2007).

Wszystkim wydzieleniom stratygraficznym przyporządkowano wieki liczbowe, stosując tabelę stratygraficzną Cohen i in. (2013).

Wyniki modelowania

Otwór wiertniczy Zaręby IG 2 jest zlokalizowany w strefie kieleckiej Gór Świętokrzyskich. Jest to obszar o wyjątkowo skomplikowanej tektonice i historii ewolucji. Profile z tego obszaru charakteryzują się znaczną niekompletnością stratygraficzną. Te wszystkie cechy charakterystyczne obszaru można zaobserwować również w profilu otworu Zaręby IG 2.

Rekonstrukcję warunków pogrzebania oraz historii termicznej w tym otworze wykonano, stosując technikę jednowymiarowych modelowań numerycznych. W tworzeniu modelu pogrążeniowo-termicznego wykorzystano wcześniejsze publikowane prace w tego rejonu, w szczególności Kutka i Głazka (1972), Żakowej (1981), Dzika i Pisery (1994), Kowalczewskiego (1994, 1995), Żakowej i Migaszewskiego (1995), Świdrowskiej i Hakenberga (1999) i Narkiewicza (2002) w zakresie ewolucji geologicznej ob-

szaru kieleckiego Gór Świętokrzyskich oraz regionalne prace na temat ewolucji termicznej m.in. Majorowicza (1978), Majorowicza i in. (2002), Szewczyka i Gientki (2009) oraz Botora i in. (2017).

Kalibracja modelu

Do kalibracji modelu termiczno-pogrążeniowego wykorzystano 37 wyników pomiarów temperatury T_{max} z analizy pirolitycznej Rock-Eval, wykonanych w utworach dewonu górnego i karbonu dolnego (Więcław, Kotarba, ten tom) oraz dwa pomiary refleksyjności witrynitu R_o wykonane w utworach kambru (Grotek, ten tom) (tab. 6). Jednak znaczna niekompletność profilu stratygraficznego w otworze Zaręby IG 2 oraz słaba reprezentatywność danych kalibracyjnych powodują, że uzyskane modele nie są unikalne tzn. są możliwe inne warianty rozwoju depozycji i ewolucji termicznej.

W kalibracji modelu gęstość współczesnego strumienia cieplnego jest podstawowym elementem do rozważań na temat jego zmian w czasie ewolucji geologicznej basenu. Publikowane rozkłady współczesnego pola termicznego pomijają obszar Gór Świętokrzyskich lub wielkość strumienia cieplnego dla tego obszaru jest ekstrapolowana z rozkładu danych regionalnych. Ostatecznie wielkość strumienia cieplnego przyjęto z ekstrapolacji z mapy Szewczyka i Gientki (2009) i oszacowano na poziomie 70 mW/m^2.

W procedurze kalibracji modele ewolucji strumienia testowano przy założeniu stałej jego wielkości, równej współczesnemu strumieniowi oraz zmiennej, przy wzroście jego wielkości we wczesnym dewonie – późnym karbonie.

Ze względu na obecność znaczących luk stratygraficznych, obejmujących przedział stratygraficzny kambru środkowego – dewonu dolnego oraz karbonu dolnego (wizen) – neogenu, testowano kilka wariantów miąższości pierwotnych dla usuniętych erozyjnie osadów. Założono przy tym późnokaledońskie ruchy wypiętrzające, kończące etap depozycji wczesnopaleozoicznej (np. Pożaryski, 1990; Dadlez i in., 1994) i erozję znacznej części osadów kambru oraz całkowicie osadów ordowiku i syluru. W procedurze kalibracji ich sumaryczną wielkość przyjęto w modelu finalnym na 600 m. Kolejne, późnokarbońskie ruchy wypiętrzające usunęły fragment pokrywy dolnokarbońskiej o wstępnie szacowanej miąższości 700 m. Etap permsko-mezozoiczny rozwoju strefy kieleckiej to czas naprzemiennych okresów erozji i depozycji. Okresy transgresji morskiej, której towarzyszyła depozycja obejmował:

- perm górny, dla którego oszacowano pierwotną miąższość na 100 m,
- górną część triasu dolnego (ret) oraz trias środkowy i górny (kajper) – sumaryczna wielkość erozji 700 m,
- jurę środkową i górną – sumaryczna wielkość erozji 1200 m,
- kredę górną – pierwotna miąższość oszacowana na 500 m.

Powyższe paleomiąższości przyjęto z interpolacji map z pracy pod redakcją Marka i Pajchlowej (1997).

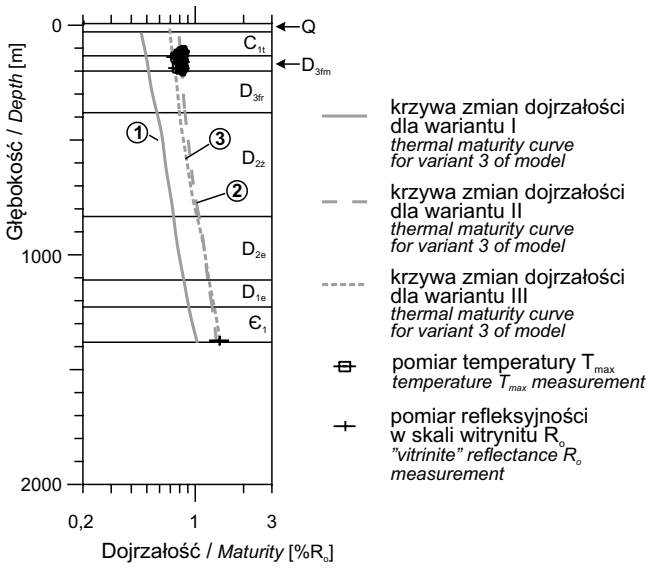

Fig. 46. Kalibracja modelu historii termicznej z pomiarami dojrzałości termicznej w otworze wiertniczym Zaręby IG 2, w alternatywnych wariantach modelu

Є$_1$ – kambr dolny, D$_{1e}$ – ems, D$_{2e}$ – eifel, D$_{2ż}$ – żywet, D$_{3fr}$ – fran, D$_{3fm}$ – famen, C$_{1t}$ – turnej, Q – czwartorzęd. Objaśnienia modeli termiczno-pogrążeniowych w tekście

Calibration of the thermal history model with measurements of thermal maturity for alternative variants in the Zaręby IG 2 borehole

Є$_1$ – Lower Cambrian, D$_{1e}$ – Emsian, D$_{2e}$ – Eifelian, D$_{2ż}$ – Givetian, D$_{3fr}$ – Frasnian, D$_{3fm}$ – Famenian, C$_{1t}$ – Tournaisian, Q – Quaternary. Expalanation of scenarios of heat flow and erosion models see in the text

W procedurze kalibracji, przy założonych powyżej paleomiąższościach i zmiennym strumieniu cieplnym, uzyskano bardzo słabe dopasowanie krzywej dojrzałości do pomiarów R_o i T_{max} (krzywa 1, fig. 46). W dalszej procedurze kalibracji, przy takich samych założeniach modelu termicznego i założeniu wielkości erozji utworów karbonu na poziomie 1800 m, uzyskano dobry stopień dopasowania do wskaźników dojrzałości w obu opróbowanych poziomach (krzywa 2, fig. 46). Jednak założona powyżej wielkość erozji jest co najmniej dwukrotnie większa aniżeli sugerowane we wcześniejszych pracach, np. Żakowej (1981), Narkiewicza (2002) czy Narkiewicza i in. (1998, 2011). Może to wskazywać, że współczesna dojrzałość materii organicznej pomierzona w kambrze oraz dewonie i karbonie jest późniejsza, czyli jest skutkiem pogrążenia mezozoicznego. Kolejne testowane modele pogrążeniowo-termiczne zakładały wzrost miąższości pierwotnych utworów, sukcesywnie: triasu, jury i kredy. W procedurze tej sprawdzano wrażliwość modelu, czyli zmianę przebiegu krzywej teoretycznej dojrzałości. Najlepszy stopień jej dopasowania do pomierzonych wartości dojrzałości uzyskano przy założeniu wielkości erozji utworów górnokredowych na poziomie 1700 m (krzywa 3, fig. 46). Wielkość erozji, mimo że też przekracza znacząco paleomiąższości wskazywane w pracy Marka i Pajchlowej (1997), jest zgodna np. ze wskaza-

niami interpolowanymi z map podanych w pracy Świdrowskiej i Hakenberga (1999).

Porównywalny stopień dopasowania w procedurze kalibracji spowodował, że do dalszej analizy subsydencji, tempa depozycji i rozwoju dojrzałości wybrano oba modele, jako możliwe skrajne warianty rozwoju wypełnienia osadowego profilu otworu Zaręby IG 2. Model z założoną znaczną erozją utworów karbonu oznaczono jako wariant I (krzywa 2, fig. 46), a model ze znaczna erozją kredy – jako wariant II (krzywa 3, fig. 46). Oczywiście modele te nie są unikalne, tzn. są możliwe jeszcze inne jego warianty.

Analiza subsydencji i tempa depozycji

Profil otworu Zaręby IG 2 jest mocno niekompletny. Najstarszymi nawierconymi utworami są iłowce i mułowce z piaskowcami kambru dolnego na głębokości 1218,2–1375 m. Na nich bezpośrednio zalegają kwarcyty i piaskowce emsu oraz węglany dewonu środkowego i górnego. Profil paleozoiku uzupełnia seria ilasto-krzemionkowa turneju. Profil osadowy w otworze zamykają gleby piaszczyste z iłami czarnymi i gliną piaszczystą czwartorzędu. W związku z powyższym, aby właściwie zrekonstruować sybsydencję i tempo depozycji, konieczne jest prawidłowe zdefiniowanie wszystkich przerw stratygraficznych, występujących w profilu otworu Zaręby IG 2. Zdarzenia te określono ilościowo w procesie kalibracji modelu, nie mniej należy uwzględnić brak jego unikalności.

Zrekonstruowany model subsydencji i tempa depozycji rozpoczynają utwory kambru dolnego. Zrekonstruowana krzywa subsydencji tektonicznej wskazuje na względnie szybkie pogrążanie (fig. 47) i względnie wysokie tempo depozycji, ok. 70 m/mln lat (fig. 48). Luka stratygraficzna obejmująca kambr środkowy – dewon dolny to okres naprzemianległej depozycji i erozji. Utwory kambru środkowego są obecne w strefie kieleckiej, na północ od omawianego otworu (formacja łupków Gór Pieprzowych, Kowalczewski, 1995). Stąd też w rekonstrukcji historii pogrążenia profilu Zaręby IG 2 założono obecność kambru środkowego rzędu 200 m i jego erozję w kambrze górnym (fig. 47). Maksymalne notowane miąższości tej formacji dochodzą do 400 m, czyli przyjęta paleomiąższość jest realna. W rekonstrukcji założono również obecność osadów ordowiku i syluru, usuniętych podczas wczesnodewońskich (lochkow–prag?, Malec, 1993) ruchów wypiętrzających. Od emsu rozpoczyna się kolejny okres depozycji, reprezentowany również w otworze Zaręby IG 2, i kontynuuje się do wczesnego karbonu. W otworze Zaręby IG 2 profil paleozoiczny kończą utwory turneju. Ten okres depozycyjny charakteryzuje się dość wysokim tempem akumulacji.

W scenariuszu modelu I, zakładającym znaczącą akumulację i erozję karbonu (patrz poprzedni akapit), tempo depozycji przekracza 150 m/mln lat w późnym dewonie i dochodzi do 100 m/mln lat w karbonie (fig. 48). Dla założeń modelu II tempo depozycji w karbonie wynosi jedynie 30 m/mln lat. Waryscyjskie ruchy wypiętrzające przerywają okres depozycji.

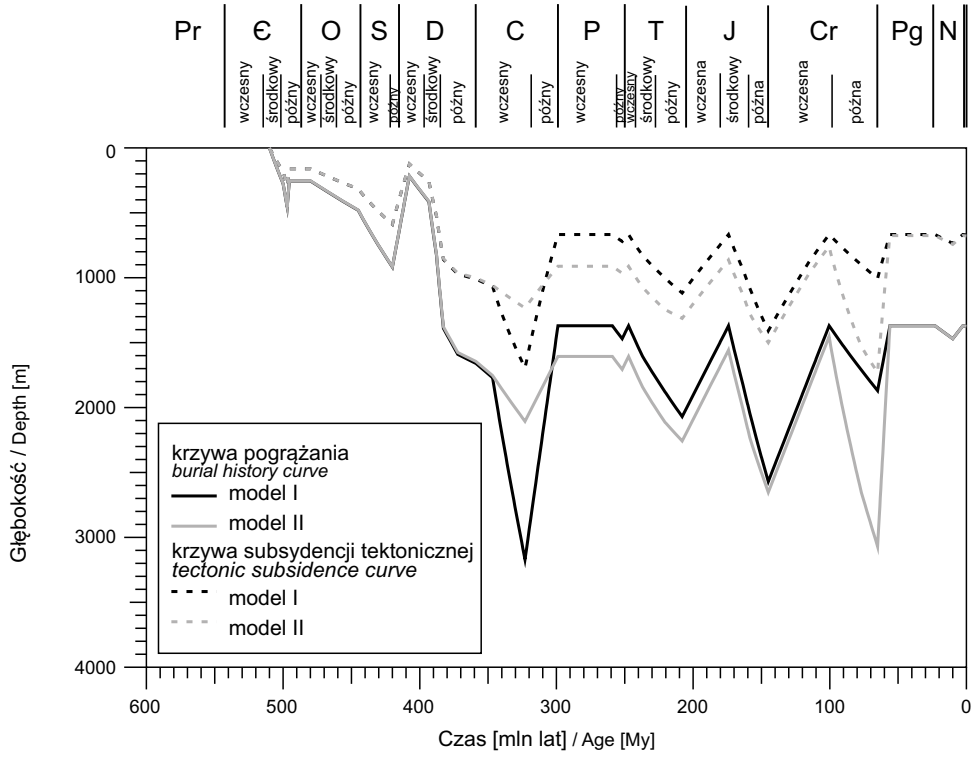

Fig. 47. Krzywa pogrzebania utworów kambru dolnego i subsydencji tektonicznej dla profilu otworu wiertniczego Zaręby IG 2

Burial history of the Lower Cambrian sediments and tectonic subsidence for the section of Zaręby IG 2 borehole

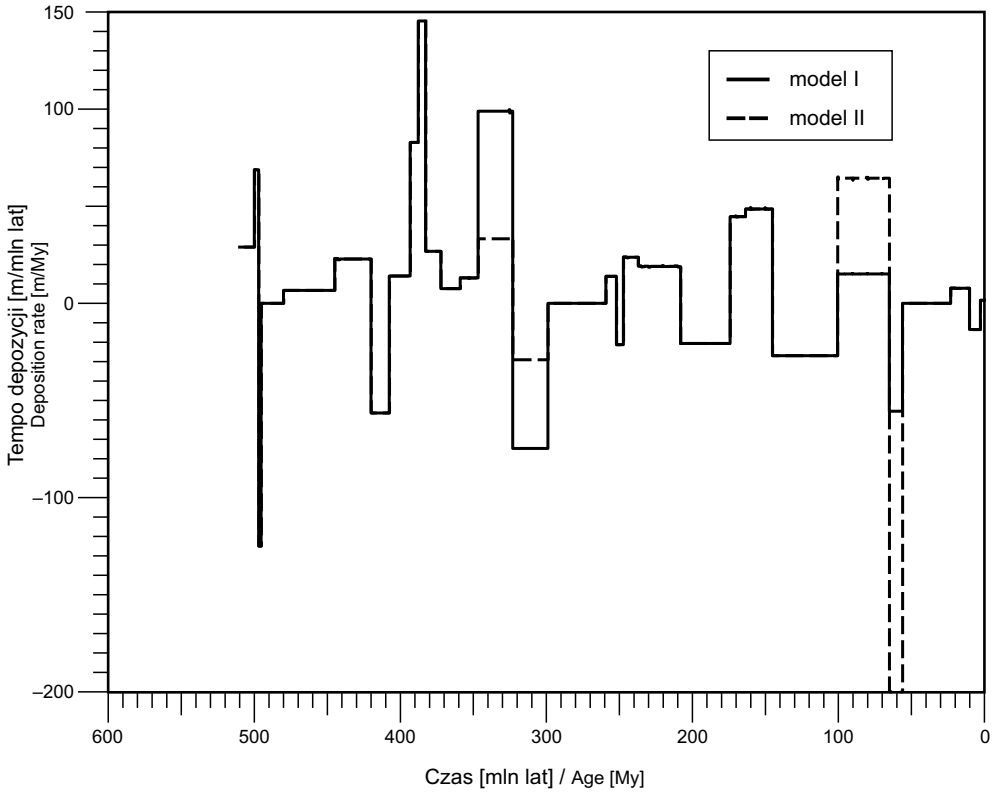

Fig. 48. Tempo depozycji osadów profilu otworu wiertniczego Zaręby IG 2

Sediment deposition rate for the section of Zaręby IG 2 borehole

Przedział czasowy permu – późnej kredy to również okres naprzemianległej depozycji i erozji. W profilu Zaręby IG 2 brak jest zachowanych utworów permu i mezozoiku, ale są one obecne w bezpośrednim otoczeniu, tworząc tzw. obrzeżenie permsko-mezozoiczne Gór Świętokrzyskich (Kowalczewski, Salwa, 2009). Kalibrując model pogrążeniowo-termiczny, przyjęto okresy depozycji w permie górnym (oszacowana pierwotna miąższość 100 m), recie i triasie środkowym (sumaryczna paleomiąższość 700 m), jurze środkowej i górnej (sumaryczna paleomiąższość 1200 m) oraz kredzie górnej z dwoma scenariuszami wielkości depozycji (fig. 46, 47). Przy tak przyjętych paleomiąższościach tempo depozycji jest niskie, 10–30 m/mln lat ze wzrostem do 50 m/mln lat w późnej jurze (fig. 48). Tempo akumulacji osadów górnokredowych też było względnie niewysokie, w scenariuszu modelu I, zakładającym paleomiąższość 500 m, było na poziomie 15 m/mln lat, a modelu II (1700 m) – przekraczało 60 m/mln lat (fig. 48). Laramijska inwersja basenu przerywa okres kredowej depozycji (fig. 47).

Okres kenozoiku to okres paleogeńskiej niedepozycji i neogeńskiej depozycji i erozji, z tempem akumulacji, rzędu 10 m/mln lat (fig. 48). Profil otworu wiertniczego Zaręby IG 2 kończą utwory czwartorzędu, a współczesna głębokość pogrążenia spągu wypełnienia osadowego w omawianym otworze wynosi 1375 m (fig. 47).

Historia pogrzebania i ewolucja termiczna

Model historii pogrążania osadów i ewolucji termicznej w otworze Zaręby IG 2 został odtworzony od początku kambru, tj. od najstarszych utworów rozpoczynających profil osadowy (fig. 49). Epizod depozycji kambryjskiej zakończył się jednak z końcem kambru środkowego, a głębokość pogrążenia stropu kambru dolnego na koniec tego okresu nieznacznie przekraczała 200 m, przy minimalnej paleotemperaturze 20°C (fig. 49). Późny kambr i wczesny ordowik to okres wypiętrzenia i erozji. Kolejny okres pogrążania był związany z depozycją utworów ordowiku i syluru. Głębokość pogrążania na koniec syluru wynosiła ok. 950 m, a temperatura 70°C. Kaledońskie ruchy wypiętrzające wydźwignęły omawiany obszar, a zdeponowane osady ordowiku i syluru zostały usunięte. Początek dewonu to jeszcze okres lądowy i dopiero w wyższej części dewonu dolnego na omawiany obszar ponownie wkroczyło morze. Dewon w otworze Zaręby IG 2 jest reprezentowany przez wyższy dewon dolny (ems), dewon środkowy i górny, a jego sumaryczna miąższość wynosi 1112,2 m. Na nim bezpośrednio zalega turnej o współczesnej miąższości 102 m. Depozycja miąższych utworów dewonu oraz karbonu dolnego spowodowała szybkie pogrążenie do profilu osadowego i znaczący przyrost temperatur. W rekonstruk-

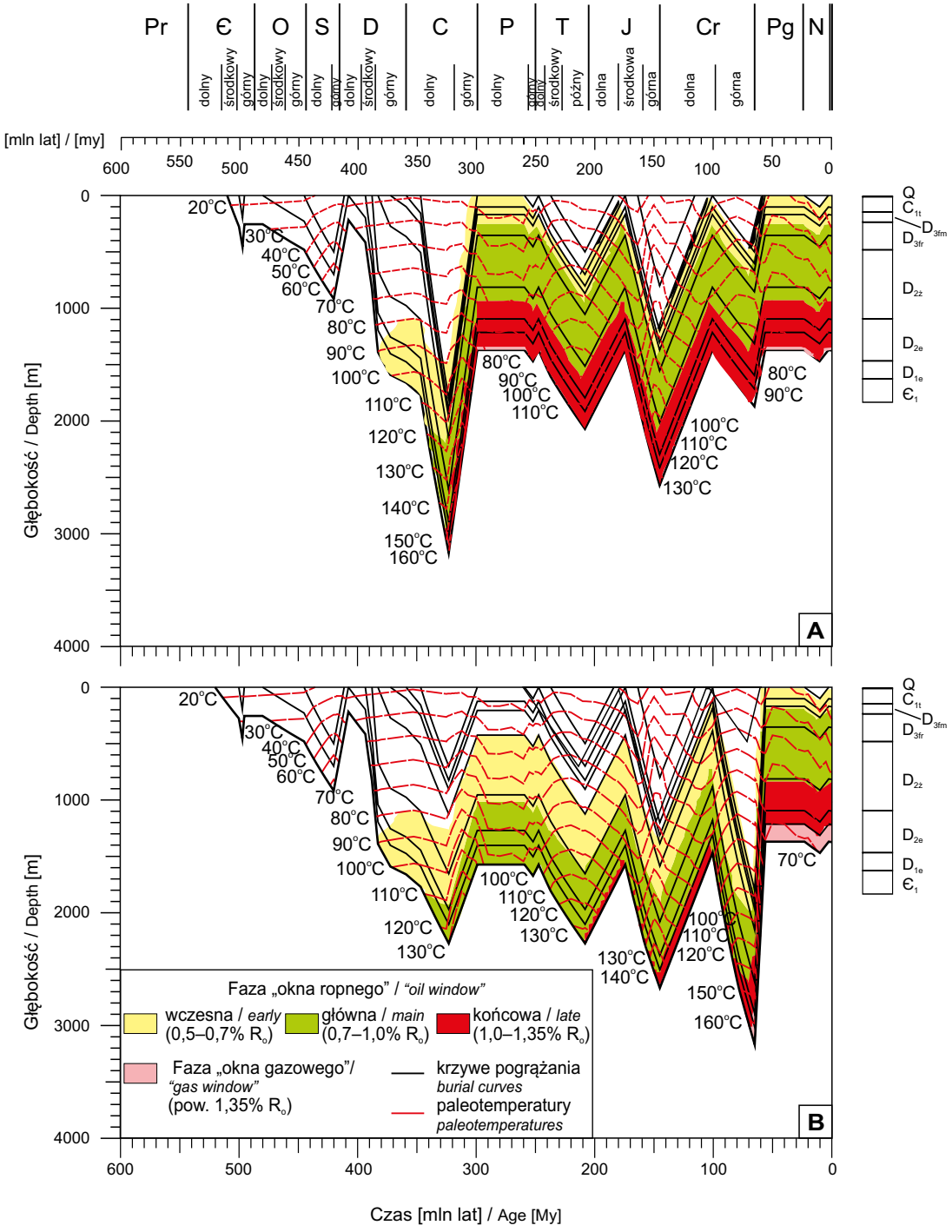

Fig. 49. Krzywe pogrążania wyróżnionych poziomów profilu osadowego w otworze wiertniczym Zaręby IG 2 z przedziałami dojrzałości termicznej przy (A) założeniu wielkości erozji karbońskiej na 1800 m i późnokredowej na 500 m oraz (B) założeniu wielkości erozji karbońskiej na 700 m i późnokredowej na 1700 m

Objaśnienia jak na fig. 46

Burial history and thermal evolution plot of Zaręby IG 2 borehole with thermal maturity zones at (A) assuming the amount of the Carboniferous erosion at 1800 m and the Late Cretaceous at 500 m and (B) assuming the amount of the Carboniferous erosion at 700 m and the Late Cretaceous at 1700 m

Explanations as in Figure 46

cji historii pogrążenia przyjęto również miąższości osadów usuniętych erozyjnie, na przełomie wczesnego i późnego karbonu, w czasie waryscyjskich ruchów wypiętrzających. Wielkość erozji jest trudna do oceny i w procesie kalibracji modelu założono dwa alternatywne scenariusze, w których wielkości erozji oszacowano na 1800 m – wariant

I (fig. 49A), i 700 m – wariant II (fig. 49B). Oba modele przyjęto do rekonstrukcji historii pogrzebania i ewolucji termicznej jako równoważne.

Przy wielkości erozji z modelu I głębokość pogrążenia spągu dewonu wyniosła 3050 m, a uzyskane temperatury poniżej 150°C, gwarantują wejście w przedział końcowy „okna ropnego" (1,0–1,3% R_o) (fig. 49A). Przy wielkości erozji założonej w modelu II głębokość pogrążenia dewonu wyniosła ponad 2100 m, co również spowodowało wejście w przedział temperatur gwarantujących uzyskanie przedziału dojrzałości „okna ropnego", w fazie wczesnej i głównej (0,5–1,3% R_o) (fig. 49B). Warunki pogrążenia i uzyskane paleotemperatury z przełomu karbonu dolnego i górnego determinują dalszą ewolucję dojrzałości w profilu otworu Zaręby IG 2. W warunkach pogrążeniowo-termicznych modelu I (erozja utworów kredy górnej 500 m), w permsko-mezozoicznym etapie ewolucji w profilu otworu nie uzyskano już większych głębokości pogrążenia i wyższych temperatur (fig. 47A), co spowodowało zatrzymanie przyrostu dojrzałości materii organicznej, potencjalnie obecnej w głównych horyzontach stratygraficznych (fig. 50).

Odmienną sytuację obserwujemy w przypadku scenariusza modelu II (erozja utworów kredy górnej 1700 m). Tutaj depozycja miąższych osadów kredy górnej powoduje pogrążenie spągu profilu osadowego w otworze do głębokości 3160 m, przewyższającej pogrążenie z okresu karbońskiego dla tego modelu i uzyskanie temperatur również wyższych aniżeli w przedziale czasowym karbonu (fig. 49B). Taka historia rozwoju pogrążenia i ewolucja temperatur zdeterminowała mezozoiczny przyrost dojrzałości i ustalenie jej maksymalnej wartości na koniec kredy górnej (fig. 50).

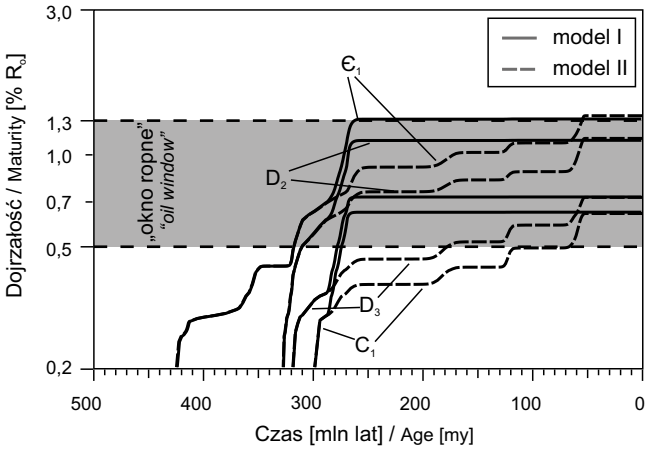

Fig. 50. Ewolucja dojrzałości termicznej kerogenu w poziomach stratygraficznych kambru dolnego, dewonu środkowego i górnego oraz karbonu dolnego w profilu otworu wiertniczego Zaręby IG 2

$Є_1$ – kambr dolny, D_2 – dewon środkowy, D_3 – dewon górny, C_1 – karbon dolny

Thermal evolution of organic matter in the Lower Cambrian, Middle and Upper Devonian, and Lower Carboniferous horizons in section of Zaręby IG 2 borehole

$Є_1$ – Lower Cambrian; D_2 – Middle Devonian, D_3 – Upper Devonian, C_1 – Lower Carbonoferous

Maksymalne modelowane dojrzałości materii organicznej nie odbiegają istotnie od maksymalnych wartości pomierzonych.