

# WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Barbara MASSALSKA

## BADANIA GEOCHEMICZNE MATERII ORGANICZNEJ METODĄ ROCK-EVAL

### WSTĘP

W ramach prac badawczych przeprowadzonych w otworze Czaplinek IG 1 dokonano analizy Rock-Eval 36 próbek geologicznych będących fragmentami rdzeni wiertniczych. Przeanalizowano skały dolnego karbonu, dolnego i górnego permu (czerwony spągowiec i cechsztyń), dolnego triasu (pstry piaskowiec) i dolnej jury.

Analiza pirolityczna Rock-Eval jest powszechną metodą wstępnego badania potencjalnych skał macierzystych dla węglowodorów. Zarys metodyki badań został przedstawiony w pracach polskich i zagranicznych autorów, np. Kotarba i Szafran (1985), Behar i inni (2001), McCarthy i in. (2011). Badanie aparatem Rock-Eval dostarcza szeregu parametrów i wskaźników geochemicznych, które stosowane są do interpretacji własności skał macierzystych takich jak typ kerogenu, potencjał węglowodorowy czy dojrzałość termiczna materii organicznej. Wśród najważniejszych parametrów i wskaźników geochemicznych Rock-Eval wymienia się:

- $T_{\max}$  – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów ( $^{\circ}\text{C}$ );
- S1 – zawartość wolnych węglowodorów (mg HC/g skały);
- S2 – ilość węglowodorów generowanych w trakcie pirolizy/potencjał generacyjny skały (mg HC/g skały);
- S3 – ilość  $\text{CO}_2$  związanego z materią organiczną (mg  $\text{CO}_2$ /g skały);
- PI – wskaźnik produktywności;
- PC – węgiel organiczny podatny na proces pirolizy (% wag.);
- TOC – całkowita zawartość węgla organicznego (% wag.);
- HI – wskaźnik wodorowy (mg HC/g TOC);
- OI – wskaźnik tlenowy (mg  $\text{CO}_2$ /g TOC).

Wyniki analizy, które przedstawiono w tabeli 12, pochodzą z dokumentacji wynikowej otworu badawczego Czaplinek IG 1.

### OPRACOWANIE WYNIKÓW

#### Zawartość węgla organicznego

Próbka pochodząca z utworów dolnej jury z głęb. 356,5 m charakteryzuje się całkowitą zawartością materii organicznej wynoszącą 5,65% wag. i jest to najwyższa wartość TOC wśród przebadanych prób. Wszystkie przebadane próbki triasu, permu i karbonu zawierają znikome ilości węgla organicznego. W próbkach pochodzących z utworów triasu dolnego (pstręgo piaskowca) zawartość węgla organicznego nie przekracza 0,19% wag. (mediana TOC = 0,05% wag; tab. 12). TOC w utworach cechsztyń waha się w granicach od 0,03 do 0,93% wag. (mediana TOC = 0,31% wag.), a próbki czerwonego spągowca zawierają między 0,01 a 0,30% wag. TOC (mediana TOC = 0,03% wag.). Karbon cechują wartości TOC w przedziale 0,02–0,59% wag. (mediana TOC = 0,19% wag.).

#### Typ kerogenu

W przypadku omawianych wyników analizy Rock-Eval typ kerogenu rozproszonego w badanych próbkach skalnych określić można wyłącznie na podstawie wartości wskaźnika wodorowego oraz wskaźnika tlenowego, a także zależności między nimi (fig. 40). Analiza pirolityczna dla próbki jury dolnej wykazała wartości HI oraz OI w odpowiednio 166 mg HC/g TOC oraz 13 mg  $\text{CO}_2$ /g TOC (tab. 12). Są to wyniki charakterystyczne dla występowania gazotwórczego kerogenu typu III. Kerogen typu III powstaje w wyniku diagenety szczątków roślin naczyniowych (np. Dembicki, 2017). Z uwagi na deltowo-przybrzeżne środowisko depozycji utworów formacji ostrowieckiej (Pieńkowski, 2004), z której pochodzi badana próbka, jest to prawdopodobne źródło omawianej materii organicznej.

Tabela 12

## Wyniki analizy Rock-Eval w otworze wiertniczym Czaplinek IG 1

The results of Rock-Eval analysis in the Czaplinek IG 1 borehole

| Lp. | Stratygrafia<br>Stratigraphy                       | Głębokość [m]<br>Depth [m] | Tmax   | S1   | S2   | S3   | PI   | S2/S3 | PC   | TOC  | HI   | OI   |
|-----|--|----------------------------|--------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| 1   | jura<br>Jurassic                                   | 356,5                      | 428    | 0,24 | 9,40 | 0,75 | 0,0  | 12,53 | 0,80 | 5,65 | 166  | 13   |
| 2   | trias<br>Triassic                                  | 1600,0                     | 429    | 0,05 | 0,10 | 0,33 | 0,4  | 0,30  | 0,01 | 0,19 | 52   | 173  |
| 3   |  | 1981,5                     | 391    | 0,05 | 0,08 | 0,49 | 0,4  | 0,16  | 0,01 | 0,13 | 61   | 376  |
| 4   |  | 2068,4                     | –      | 0,06 | 0,07 | 0,40 | 0,5  | 0,17  | 0,01 | 0,07 | 100  | 571  |
| 5   |  | 2160,0                     | –      | 0,06 | 0,05 | 0,18 | 0,6  | 0,27  | 0,00 | 0,04 | 125  | 450  |
| 6   |  | 2265,0                     | –      | 0,07 | 0,03 | 0,27 | 0,7  | 0,11  | 0,00 | 0,02 | 150  | 1350 |
| 7   |  | 2364,7                     | –      | 0,06 | 0,05 | 0,44 | 0,6  | 0,11  | 0,00 | 0,05 | 100  | 880  |
| 8   |  | 2438,0                     | –      | 0,04 | 0,00 | 0,86 | 1,0  | 0,00  | 0,00 | 0,04 | 0    | 2150 |
| 9   |  | cechsztyn<br>Zechstein     | 2633,0 | –    | 0,04 | 0,01 | 0,15 | 1,0   | 0,06 | 0,00 | 0,03 | 33   |
| 10  | 3857,0   |                            | –      | 0,05 | 0,01 | 0,44 | 0,8  | 0,02  | 0,00 | 0,93 | 1    | 47   |
| 11  | 3870,0   |                            | –      | 0,07 | 0,05 | 0,35 | 0,6  | 0,14  | 0,01 | 0,55 | 9    | 63   |
| 12  | 4102,6   |                            | –      | 0,04 | 0,01 | 0,09 | 1,0  | 0,11  | 0,00 | 0,06 | 16   | 150  |
| 13  | perm / Permian<br>czerwony spągowiec<br>Rotliegend | 4144,5                     | 324    | 0,07 | 0,10 | 0,14 | 0,4  | 0,71  | 0,01 | 0,05 | 200  | 280  |
| 14  |  | 4241,9                     | –      | 0,07 | 0,03 | 0,06 | 0,7  | 0,50  | 0,00 | 0,02 | 150  | 300  |
| 15  |  | 4295,0                     | –      | 0,06 | 0,04 | 0,09 | 0,6  | 0,44  | 0,00 | 0,04 | 100  | 225  |
| 16  |  | 4448,0                     | –      | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,5  | 0,83  | 0,00 | 0,30 | 166  | 200  |
| 17  |  | 4474,5                     | –      | 0,02 | 0,01 | 0,10 | 1,0  | 1,00  | 0,00 | 0,01 | 100  | 100  |
| 18  |  | 4548,0                     | –      | 0,06 | 0,04 | 0,05 | 0,6  | 0,80  | 0,00 | 0,03 | 133  | 166  |
| 19  |  | 4577,0                     | –      | 0,06 | 0,04 | 0,06 | 0,6  | 0,66  | 0,00 | 0,03 | 133  | 200  |
| 20  |  | 4845,0                     | –      | 0,13 | 0,01 | 0,06 | 0,9  | 0,16  | 0,01 | 0,02 | 50   | 300  |
| 21  |  | 4899,2                     | –      | 0,09 | 0,05 | 0,08 | 0,6  | 0,62  | 0,01 | 0,02 | 125  | 200  |
| 22  |  | 5011,0                     | –      | 0,00 | 0,00 | 0,25 | –    | 0,00  | 0,00 | 0,04 | 0    | 625  |
| 23  | karbon<br>Carboniferous                            | 5148,0                     | –      | 0,00 | 0,00 | 0,15 | –    | 0,00  | 0,00 | 0,02 | 0    | 750  |
| 24  |  | 5171,0                     | –      | 0,00 | 0,00 | 0,14 | –    | 0,00  | 0,00 | 0,02 | 0    | 700  |
| 25  |  | 5226,5                     | –      | 0,03 | 0,00 | 0,29 | 1,0  | 0,00  | 0,00 | 0,36 | 0    | 80   |
| 26  |  | 5250,0                     | –      | 0,01 | 0,00 | 0,19 | –    | 0,00  | 0,00 | 0,21 | 0    | 90   |
| 27  |  | 5280,0                     | –      | 0,00 | 0,00 | 0,15 | –    | 0,00  | 0,00 | 0,37 | 0    | 40   |
| 28  |  | 5303,0                     | –      | 0,02 | 0,00 | 0,29 | 1,0  | 0,00  | 0,00 | 0,17 | 0    | 117  |
| 29  |  | 5315,0                     | –      | 0,03 | 0,00 | 0,19 | 1,0  | 0,00  | 0,00 | 0,17 | 0    | 111  |
| 30  |  | 5357,0                     | –      | 0,01 | 0,00 | 0,20 | –    | 0,00  | 0,00 | 0,44 | 0    | 45   |
| 31  |  | 5465,0                     | –      | 0,01 | 0,00 | 0,16 | –    | 0,00  | 0,00 | 0,05 | 0    | 320  |
| 32  |  | 5561,0                     | –      | 0,00 | 0,00 | 0,15 | –    | 0,00  | 0,00 | 0,05 | 0    | 300  |
| 33  |  | 5676,0                     | –      | 0,01 | 0,00 | 0,14 | –    | 0,00  | 0,00 | 0,04 | 0    | 350  |
| 34  |  | 5735,0                     | –      | 0,03 | 0,00 | 0,15 | 1,0  | 0,00  | 0,00 | 0,59 | 0    | 25   |
| 35  |  | 5960,0                     | 449    | 0,03 | 0,09 | 0,18 | 0,3  | 0,50  | 0,01 | 0,32 | 28   | 56   |
| 36  |  | 5998,0                     | –      | 0,01 | 0,00 | 0,20 | –    | 0,00  | 0,00 | 0,42 | 0    | 47   |

Tmax – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów (°C); S1 – wolne węglowodory (mg HC/g skały); S2 – węglowodory generowane w trakcie pirolizy (mg HC/g skały); S3 – CO<sub>2</sub> związane z materią organiczną (mg CO<sub>2</sub>/g skały); PI – wskaźnik produktywności; PC – węgiel organiczny podatny na proces pirolizy (% wag.); TOC – całkowity węgiel organiczny (% wag.); HI – wskaźnik wodorowy (mg HC/g TOC); OI – wskaźnik tlenowy (mg CO<sub>2</sub>/g TOC).

Tmax – temperature of maximum hydrocarbon generation (°C); S1 – free hydrocarbons (mg HC/g rock); S2 – hydrocarbons generated during pyrolysis (mg HC/g rock); S3 – CO<sub>2</sub> organic source (mg CO<sub>2</sub>/g rock); PI – production index; TOC – total organic carbon (wt%); HI – hydrogen index (mg HC/g TOC); OI – oxygen index (mg CO<sub>2</sub>/g TOC).

Zbadane próbki z pstrego piaskowca (trias dolny) cechują wartości HI nieprzekraczające 150 mg HC/g TOC (mediana HI = 100 mg HC/g TOC) oraz wartości OI w przedziale 173–2150 mg CO<sub>2</sub>/g TOC (mediana OI = 571 mg CO<sub>2</sub>/g TOC; tab. 12), wskazując na obecność wysoce utlenionej lub przeobrażonej termicznie materii organicznej (kerogen typu IV; fig. 40).

Zbadane próbki z utworów cechsztynu pochodzą z różnych jego jednostek litostratygraficznych, w tym: formacji rewalskiej (2633,0 m), soli kamiennej starszej kryjącej (3857,0 m), soli kamiennej starszej (3870,0 m) i wapienia cechsztyńskiego (4102,6 m). Pomimo zróżnicowanej litologii badanych utworów, wartości wskaźników wskazują na zbliżony typ zawartego w nich kerogenu. Wartości HI w badanych próbkach cechsztynu nie przekraczają 33 mg HC/g TOC (mediana HI = 13 mg HC/g TOC), zaś wartości OI zawierają się w granicach 47–500 mg CO<sub>2</sub>/g TOC (mediana OI = 107 mg CO<sub>2</sub>/g TOC; tab. 12), wskazując na obecność jałowego kerogenu typu IV (fig. 40). Badania składu chemicznego bituminów w utworach anhydrytu podstawowego (Klimuszko, ten tom) sugerują, że materiałem wyjściowym dla omawianej materii organicznej były szczątki morskich alg i bakterii deponowane w warunkach redukcyjnych. Rozbieżność między źródłem obecnych w skale bituminów a własnościami kerogenu może wynikać z wyczerpanego potencjału generacyjnego skał. Jednakże, nie można tego jednoznacznie stwierdzić na podstawie dostępnych wyników analiz.

Wyniki analiz Rock-Eval w utworach czerwonego spągowca (głęb. 4144,5–5011,0 m) wykazały znikome zawartości substancji organicznej. Wartości HI oscylują w zakresie od 0 do 200 mg HC/g TOC (mediana HI = 129 mg HC/g TOC). Wskaźnik OI znajduje się w zakresie między 100 a 625 mg CO<sub>2</sub>/g TOC (mediana OI = 213 mg CO<sub>2</sub>/g TOC; tab. 12). Wyniki analiz z badanych próbek lokalizują się na diagramie klasyfikacyjnym w miejscu odpowiadającym kerogenowi typu IV oraz częściowo kerogenowi typu III (fig. 40). Bardzo niska zawartość węgla organicznego (mediana TOC = 0,03% wag.), niejednoznaczne wartości wskaźników HI i OI oraz nieregularna dystrybucja n-alkanów (Klimuszko, ten tom) w utworach czerwonego spągowca wskazują na wysoki stopień przeobrażenia tych skał oraz na obecność rezydualnego i jałowego kerogenu typu IV.

Próbki pochodzące z utworów karbonu reprezentowane są przez: formację iłowców z Nadarzyc (próbki z głęb. 5148,0–5280,0 m), formację wapieni z Czaplinka (pr. z głęb. 5303,0–5676,0 m) oraz formację iłowców z Łobzonki (pr. z głęb. 5735,0–5998,0 m). Skały te nie wykazują żadnego potencjału generacyjnego (mediana S<sub>2</sub> = 0,00 mg HC/g skały), co w rezultacie przełożyło się na zerowe wartości wskaźnika wodorowego przebadanych próbek (mediana HI = 0 mg HC/g TOC; tab. 12). Brak potencjału generacyjnego tych skał sugeruje, podobnie jak w wyżej zalegających utworach skalnych, obecność silnie przeobrażonej, rezydualnej materii organicznej.

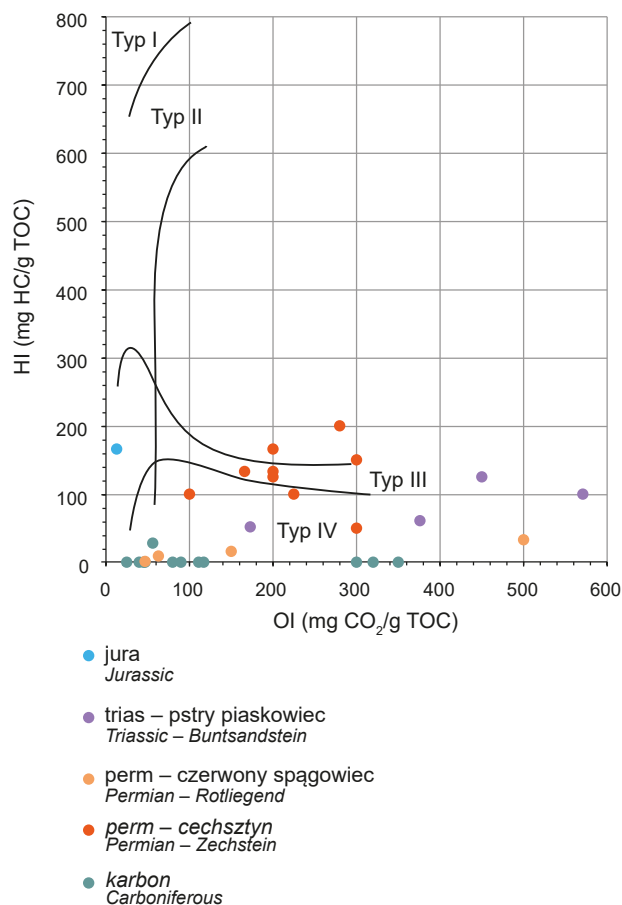
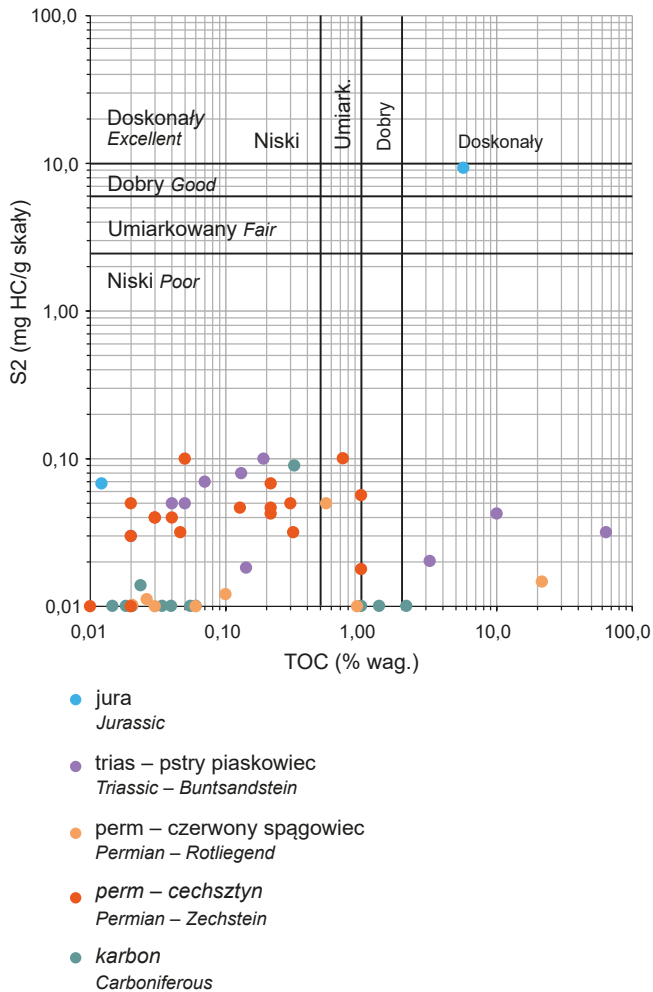


Fig. 40. Diagram klasyfikacyjny typu kerogenu HI vs OI

Determination diagram of kerogen type by HI vs OI

### Potencjał węglowodorowy

Wyniki oznaczeń TOC przekraczające 0,5% wag. skały, (minimalna wartość dla próbki spełniająca kryterium skały macierzystej np. Dembicki, 2017) zarejestrowano wyłącznie w jednej próbce jury (356,5 m), dwóch próbkach cechsztynu (3857,0 i 3870 m) oraz jednej próbce karbonu (5735,0 m). Jednakże, kryterium potencjalnej skały macierzystej spełnia jedynie próbka pochodząca z utworów jury dolnej (S<sub>2</sub> = 9,40 mg HC/g skały; fig. 41), z której, w odpowiednich warunkach termicznych wygenerowane mogą zostać przede wszystkim węglowodory gazowe. Wszystkie pozostałe próbki w profilu cechują znikome wartości parametru S<sub>2</sub> (tab. 12), który określa potencjał generacyjny skał. Szczególnie niskim potencjałem węglowodorowym charakteryzują się utwory karbonu, w których wartość wygenerowanych w trakcie pirolizy węglowodorów w większości próbek znajdowała się poniżej limitu detekcji aparatu (mediana S<sub>2</sub> = 0,00 mg HC/g skały). We wszystkich przebadanych próbkach triasu dolnego, cechsztynu i czerwonego spągowca wartość S<sub>2</sub> była również bardzo niska i nie przekraczała



**Fig. 41. Diagram klasyfikacyjny potencjału węglowodorowego S2 vs TOC**

Determination diagram of hydrocarbon potential by S2 vs TOC

0,10 mg HC/g skały, wskazując na brak potencjału węglowodorowego dla tychże utworów (fig. 41).

### Dojrzałość termiczna

Zastosowanie parametru  $T_{max}$  do oceny dojrzałości termicznej materii organicznej ograniczone jest ilością węglowodorów generowanych w trakcie pirolizy (S2; np. Dembicki, 2017). Minimalne kryterium ( $S2 \geq 0,2 \text{ mg HC/g skały}$ ) spełnia jedna próbka pochodząca z głęb. 356,5 m (jura dolna). Wartość  $T_{max} = 428^\circ\text{C}$  – dla tej próbki wskazuje na niedojrzały charakter zawartego w niej kerogenu. Wyniki analizy pirolitycznej prób triasu, permu i karbonu nie pozwalają na określenie stopnia przeobrażenia termicznego wymienionych skał (tab. 12).

### PODSUMOWANIE

Na podstawie przeanalizowanych wyników geochemicznych ze zbadanych próbek nie stwierdzono występowania skał macierzystych dla węglowodorów. Jedynie w pojedynczej próbce jury dolnej stwierdzono podwyższone zawartości materii organicznej. Są to jednak skały charakteryzujące się niedojrzałością termiczną rozproszonego w nich kerogenu. W profilu przeważa kerogen, który nie posiada potencjału generacyjnego. Jedynie utwory jury dolnej zawierają w swoim składzie gazotwórczy kerogen typu III. Pozostałe próbki z przebadanych utworów dolnego karbonu, dolnego permu (czerwony spągowiec i cechsztyn) oraz dolnego triasu (pstry piaskowiec) charakteryzuje obecność silnie przeobrażonego kerogenu przejawiającego cechy jałowego kerogenu typu IV. Dojrzałość termiczna skał określona dla pojedynczej próbki jury dolnej odpowiada końcowemu etapowi diagenety. Wyniki analiz prób triasu, permu i karbonu nie pozwalają na dokładne określenie stopnia ich termicznego przeobrażenia.

## Ewa KLIMUSZKO

### CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MATERII ORGANICZNEJ

W otworze wiertniczym Czaplinek IG 1 badania geochemiczne materii organicznej przeprowadzone były dla utworów dolnego karbonu, permu (czerwony spągowiec, cechsztyn), dolnego triasu i dolnej jury.

Wykonano oznaczenia zawartości węgla organicznego, ilościowe oznaczenie bituminów, oraz podział na poszczególne

frakcje w wydzielonych bituminach (węglowodory nasycone, aromatyczne, asfalteny i żywice).

Szczegółowe badania frakcji węglowodorów nasyconych dotyczące zawartości n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych przeprowadzono dla wybranych próbek z utworów dolnego karbonu oraz permu.

### ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

W utworach dolnego karbonu średnia zawartość węgla organicznego wynosi 0,35% (min. 0,01%, max. 0,9%). Ilość węgla organicznego w tym kompleksie skalnym jest zróż-

nicowana. W dolnych partiach profilu karbonu ilość Corg. jest wysoka, w centralnej części w wapieniach mała lub śladowa, ku stropowi ponownie jest wysoka (tab. 13, fig. 42).

Tabela 13

## Dane geochemiczne z otworu wiertniczego Czaplinek IG 1

Geochemical data from the Czaplinek IG 1 borehole

| Głębokość [m]<br>Depth [m] | Stratygrafia<br>Stratigraphy | Litologia<br>Lithology | Zawartość bituminów [%]<br>Bitumen content [%] | Zawartość Corg. [%]<br>Corg content [%] | Zawartość % węglowodorów w bituminach<br>Hydrocarbons in bitumens [%] | Zawartość % węglowodorów w skale<br>Hydrocarbon in rock [%] | Zawartość % węglowodorów nasyconych<br>Saturated hydrocarbons [%] | Zawartość % węglowodorów aromatycznych<br>Aromatic hydrocarbons [%] | Zawartość % żywicy i asfaltenów<br>Resins and asphaltenes [%] | Współczynnik migracji<br>Migration index |
|----------------------------|------------------------------|------------------------|--|---|---|---|---|---|---|--|
| 1                          | 2                            | 3                      | 4  | 5                                       | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11                                       |
| 355,5                      | J <sub>1</sub>               | PSC                    | 0,055  | 1,10                                    | 9   | 0,005   | 4,5   | 4,5   | 91  | 0,004                                    |
| 356,0                      | J <sub>1</sub>               | PSC+MLC                | 0,007  | 5,65                                    |   |   |   |   |   |  |
| 360,5                      | J <sub>1</sub>               | PSC                    | 0,031  | 0,60                                    | 10  | 0,003   | 4   | 6   | 90  | 0,005                                    |
| 1600,0                     | T <sub>1</sub>               | PSC                    | 0,012  | 0,01                                    | 16  | 0,002   | 1   | 15  | 84  | 0,200                                    |
| 1822,5                     | T <sub>1</sub>               | PSC                    | 0,019  | 0,10                                    | 6   | 0,001   | 0,5   | 5,5   | 94  | 0,010                                    |
| 1851,6                     | T <sub>1</sub>               | MLC                    | 0,021  | 0,10                                    | 34  | 0,007   | 5   | 29  | 66  | 0,070                                    |
| 1921,0                     | T <sub>1</sub>               | MLC                    | 0,036  | 0,01                                    | 22  | 0,008   | 1   | 21  | 78  | 0,800                                    |
| 1975,0                     | T <sub>1</sub>               | PSC                    | 0,023  | 0,01                                    | 26  | 0,006   | 5   | 21  | 74  | 0,600                                    |
| 1982,0                     | T <sub>1</sub>               | MLC                    | 0,008  | 0,10                                    |   |   |   |   |   |  |
| 2068,5                     | T <sub>1</sub>               | MLC                    | 0,025  | 0,10                                    | 37  | 0,009   | 3   | 34  | 63  | 0,090                                    |
| 2154,5                     | T <sub>1</sub>               | MLC                    | 0,012  | 0,10                                    | 43  | 0,005   | 30  | 13  | 57  | 0,050                                    |
| 2201,0                     | T <sub>1</sub>               | PSC                    | 0,032  | 0,01                                    | 17  | 0,005   | 1   | 16  | 83  | 0,500                                    |
| 2220,5                     | T <sub>1</sub>               | PSC                    | 0,008  | 0,01                                    | 30  | 0,002   | 15  | 15  | 70  | 0,200                                    |
| 2237,0                     | T <sub>1</sub>               | MLC                    | 0,010  | 0,01                                    | 38  | 0,004   | 7   | 31  | 62  | 0,400                                    |
| 2267,5                     | T <sub>1</sub>               | MLC                    | 0,014  | 0,01                                    | 33  | 0,005   | 14  | 19  | 67  | 0,500                                    |
| 2293,0                     | T <sub>1</sub>               | MLC                    | 0,027  | 0,10                                    | 29  | 0,008   | 1   | 28  | 71  | 0,080                                    |
| 2330,0                     | T <sub>1</sub>               | WAP                    | 0,007  | 0,01                                    |   |   |   |   |   |  |
| 2398,0                     | T <sub>1</sub>               | MLC                    | 0,030  | 0,10                                    | 29  | 0,009   | 3   | 26  | 71  | 0,090                                    |
| 2438,0                     | T <sub>1</sub>               | MLC                    | 0,023  | 0,10                                    | 37  | 0,009   | 4   | 33  | 63  | 0,090                                    |
| 2493,0                     | T <sub>1</sub>               | WAP                    | 0,043  | 0,10                                    |   |   |   |   |   |  |
| 2537,0                     | T <sub>1</sub>               | WAP                    | 0,006  | 0,01                                    |   |   |   |   |   |  |
| 2613,0                     | T <sub>1</sub>               | MLC                    | 0,063  | 0,01                                    |   |   |   |   |   |  |
| 2653,0                     | cechsztyn                    | SOL                    | 0,007  | 0,01                                    | 5   | 0,0004  | 5   | 0,001   |   |  |
| 2682,0                     | cechsztyn                    | SOL                    | 0,013  |   | 22  | 0,003   | 12  | 9   |   |  |
| 2894,0                     | cechsztyn                    | SOL                    | 0,002  |   |   |   |   |   |   |  |
| 2995,0                     | cechsztyn                    | SOL                    | 0,001  |   | 14  | 0,0004  | 9   | 5   |   |  |
| 3002,0                     | cechsztyn                    | SOL                    | 0,001  |   | 18  | 0,0002  | 9   | 5   |   |  |
| 3857,0                     | cechsztyn                    | AND                    | 0,025  | 0,10                                    | 15  | 0,003   | 11  | 4   | 85  | 0,030                                    |
| 3858,0                     | cechsztyn                    | WAP                    | 0,022  | 0,10                                    | 16  | 0,004   | 13  | 3   | 84  | 0,040                                    |
| 3859,0                     | cechsztyn                    | MLC                    | 0,003  | 0,93                                    | 38,6  | 0,001   | 31,6  | 7   | 61,4  | 0,001                                    |
| 3860,0                     | cechsztyn                    | WAP                    | 0,023  | 0,10                                    | 12  | 0,002   | 11  | 1   | 88  | 0,020                                    |
| 3867,0                     | cechsztyn                    | WAP                    | 0,003  | 0,40                                    |   |   |   |   |   |  |
| 3869,0                     | cechsztyn                    | WAP                    | 0,018  | 0,20                                    | 12  | 0,002   | 11  | 1   | 88  | 0,010                                    |
| 3870,0                     | cechsztyn                    | MLC                    | 0,004  | 0,55                                    | 12,9  | 0,002   | 4,3   | 8,6   | 87,1  | 0,004                                    |
| 3878,5                     | cechsztyn                    | AND                    | 0,033  | 0,01                                    | 5   | 0,002   | 2   | 3   | 95  | 0,200                                    |
| 3887,0                     | cechsztyn                    | AND                    | 0,009  | 0,01                                    |   |   |   |   |   |  |

Tabela 13 cd.

| 1      | 2              | 3   | 4     | 5     | 6    | 7     | 8    | 9     | 10   | 11     |
|--------|----------------|-----|-------|-------|------|-------|------|-------|------|--------|
| 4072,0 | cechsztyn      | AND | 0,002 | 0,01  |      |       |      |       |      |        |
| 4077,8 | cechsztyn      | AND | 0,002 | 0,19  |      |       |      |       |      |        |
| 4081,0 | cechsztyn      | AND | 0,013 | 0,01  | 8    | 0,001 | 4    | 4     | 92   | 0,100  |
| 4084,0 | cechsztyn      | AND | 0,015 | 0,10  | 10   | 0,002 | 6    | 4     | 90   | 0,020  |
| 4085,0 | cechsztyn      | WAP | 0,004 | 0,10  | 30   | 0,001 | 18   | 12    | 70   | 0,010  |
| 4093,0 | cechsztyn      | WAP | 0,016 | 0,10  | 11   | 0,002 | 2    | 9     | 89   | 0,020  |
| 4099,5 | cechsztyn      | MLC | 0,003 | 0,10  |      |       |      |       |      |        |
| 4102,6 | cechsztyn      | MLC | 0,007 | 0,10  | 36   | 0,003 | 3    | 33    | 64   | 0,030  |
| 4112,0 | P <sub>1</sub> | MLC | 0,008 | 0,10  | 45   | 0,004 | 8    | 37    | 55   | 0,040  |
| 4120,0 | P <sub>1</sub> | PSC | 0,007 | 0,10  | 60   | 0,004 | 47   | 13    | 40   | 0,040  |
| 4144,5 | P <sub>1</sub> | MLC | 0,009 | 0,10  | 34   | 0,003 | 4    | 30    | 66   | 0,030  |
| 4150,5 | P <sub>1</sub> | PSC | 0,007 | 0,01  |      |       |      |       |      |        |
| 4295,0 | P <sub>1</sub> | PSC | 0,011 | 0,10  | 41   | 0,005 | 7    | 34    | 59   | 0,050  |
| 4303,5 | P <sub>1</sub> | PSC | 0,023 | 0,10  | 34   | 0,008 | 14   | 20    | 66   | 0,080  |
| 4389,0 | P <sub>1</sub> | PSC | 0,015 | 0,10  | 34   | 0,005 | 13   | 21    | 66   | 0,050  |
| 4438,0 | P <sub>1</sub> | PSC | 0,011 | 0,10  | 50   | 0,006 | 28   | 22    | 50   | 0,060  |
| 4466,0 | P <sub>1</sub> | MLC | 0,013 | 0,10  | 47   | 0,006 | 25   | 22    | 53   | 0,060  |
| 4548,0 | P <sub>1</sub> | MLC | 0,009 | 0,10  | 41   | 0,004 | 25   | 16    | 59   | 0,040  |
| 4577,0 | P <sub>1</sub> | PSC | 0,004 | 0,10  |      |       |      |       |      |        |
| 4612,0 | P <sub>1</sub> | PSC | 0,025 | 0,10  | 25   | 0,006 | 3    | 22    | 75   | 0,060  |
| 4630,0 | P <sub>1</sub> | PSC | 0,008 | 0,10  | 32   | 0,003 | 28   | 4     | 68   | 0,030  |
| 4729,3 | P <sub>1</sub> | PSC | 0,014 | 0,10  | 8    | 0,009 | 3    | 5     | 92   | 0,090  |
| 4844,0 | P <sub>1</sub> | MLC | 0,045 | 0,01  | 43   | 0,019 | 33   | 10    | 57   | 1,900  |
| 4910,0 | P <sub>1</sub> | MLC | 0,015 | 0,10  | 31   | 0,005 | 24   | 7     | 69   | 0,050  |
| 4971,0 | P <sub>1</sub> | MLC | 0,005 | 0,01  | 45   | 0,002 | 18   | 27    | 55   | 0,200  |
| 5011,0 | P <sub>1</sub> | MLC | 0,048 | 0,001 | 34   | 0,016 | 18   | 16    | 66   | 16,000 |
| 5148,0 | C <sub>1</sub> | MLC | 0,003 | 0,10  | 13   | 0,001 | 13   | 0,001 | 87   | 0,010  |
| 5175,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,003 | 0,01  |      |       |      |       |      |        |
| 5226,5 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,005 | 0,10  | 17   | 0,001 | 14   | 3     | 83   | 0,050  |
| 5231,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,003 | 0,30  |      |       |      |       |      |        |
| 5250,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,005 | 0,80  | 35   | 0,002 | 29   | 6     | 65   | 0,002  |
| 5251,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,003 | 0,21  | 20,4 | 0,001 | 3,7  | 16,7  | 79,6 | 0,048  |
| 5262,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,003 | 0,90  |      |       |      |       |      |        |
| 5269,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,005 | 0,80  | 26   | 0,001 | 26   | 0,001 | 74   | 0,001  |
| 5280,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,005 | 0,80  | 38   | 0,001 | 27   | 11    | 62   | 0,001  |
| 5288,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,008 | 1,00  | 30   | 0,002 | 20   | 10    | 70   | 0,002  |
| 5289,5 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,003 | -     |      |       |      |       |      |        |
| 5303,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,006 | 0,20  | 23   | 0,001 | 18   | 5     | 77   | 0,005  |
| 5313,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,002 | 0,50  | 36   | 0,001 | 29   | 7     | 64   | 0,002  |
| 5322,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,002 | 0,20  |      |       |      |       |      |        |
| 5328,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,003 |       | 43,4 | 0,001 | 39,5 | 3,9   | 56,6 |        |
| 5330,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,006 | 0,70  | 33   | 0,002 | 24   | 9     | 67   | 0,003  |
| 5357,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,002 | 0,40  |      |       |      |       |      |        |
| 5357,1 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,001 | 0,44  |      |       |      |       |      |        |
| 5369,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,002 | 0,10  | 79   | 0,002 | 73   | 6     | 21   | 0,020  |
| 5400,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,009 | 0,10  | 20   | 0,002 | 18   | 2     | 80   | 0,020  |
| 5409,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,003 | 0,01  |      |       |      |       |      |        |
| 5419,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,002 | 0,01  | 41   | 0,001 | 36   | 5     | 59   | 0,100  |
| 5465,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,003 | 0,01  | 41   | 0,001 | 36   | 5     | 59   | 0,100  |

Tabela 13 cd.

| 1      | 2              | 3   | 4     | 5    | 6    | 7     | 8    | 9    | 10   | 11    |
|--------|----------------|-----|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| 5474,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,034 | 0,01 | 3    | 0,001 | 2    | 1    | 97   | 0,100 |
| 5483,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,002 | 0,10 |      |       |      |      |      |       |
| 5513,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,003 | 0,10 | 37   | 0,001 | 29   | 8    | 63   | 0,010 |
| 5531,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,006 | 0,10 | 28   | 0,002 | 13   | 15   | 72   | 0,020 |
| 5561,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,013 | 0,10 | 60   | 0,008 | 49   | 11   | 40   | 0,080 |
| 5571,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,004 | 0,10 |      |       |      |      |      |       |
| 5580,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,009 | 0,01 |      |       |      |      |      |       |
| 5620,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,003 | 0,01 |      |       |      |      |      |       |
| 5626,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,003 | 0,10 |      |       |      |      |      |       |
| 5676,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,002 | 0,01 |      |       |      |      |      |       |
| 5681,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,005 | 0,01 | 51   | 0,003 | 33   | 18   | 49   | 0,300 |
| 5705,0 | C <sub>1</sub> | MLC | 0,008 | 0,10 | 47   | 0,004 | 36   | 11   | 53   | 0,040 |
| 5712,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,006 | 0,90 | 44   | 0,003 | 29   | 15   | 56   | 0,003 |
| 5735,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,005 | 0,60 | 54   | 0,003 | 40   | 14   | 46   | 0,005 |
| 5735,1 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,005 | 0,59 | 15,9 | 0,001 | 1,4  | 14,5 | 84,1 | 0,002 |
| 5739,0 | C <sub>1</sub> | MLC | 0,017 | 0,30 | 58   | 0,003 | 19   | 39   | 42   | 0,010 |
| 5744,0 | C <sub>1</sub> | MLC | 0,010 | 0,70 | 47   | 0,005 | 19   | 28   | 53   | 0,007 |
| 5747,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,006 | 0,50 | 21   | 0,001 | 14   | 7    | 79   | 0,002 |
| 5833,0 | C <sub>1</sub> | PSC | 0,007 | 0,10 | 19   | 0,001 | 13   | 6    | 81   | 0,010 |
| 5879,0 | C <sub>1</sub> | MLC | 0,003 | 0,50 |      |       |      |      |      |       |
| 5909,0 | C <sub>1</sub> | WAP | 0,021 | 0,30 | 46   | 0,010 | 6    | 40   | 54   | 0,033 |
| 5911,0 | C <sub>1</sub> | MLC | 0,016 | 0,70 | 55   | 0,009 | 31   | 24   | 45   | 0,013 |
| 5916,0 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,004 |      |      |       |      |      |      |       |
| 5917,0 | C <sub>1</sub> | MLC | 0,019 | 0,90 | 73   | 0,014 | 11   | 62   | 27   | 0,015 |
| 5960,0 | C <sub>1</sub> | AND | 0,006 | 0,10 | 40   | 0,002 | 31   | 9    | 60   | 0,020 |
| 5960,5 | C <sub>1</sub> | MLC | 0,016 | 0,60 | 72   | 0,012 | 30,2 | 41,8 | 28   | 0,020 |
| 5967,0 | C <sub>1</sub> | MLC | 0,016 | 0,60 | 51   | 0,008 | 12   | 39   | 49   | 0,013 |
| 5998,0 | C <sub>1</sub> | AND | 0,011 | 0,20 | 46   | 0,005 | 35   | 11   | 54   | 0,025 |
| 5999,0 | C <sub>1</sub> | MLC | 0,003 | 0,70 |      |       |      |      |      |       |
| 5999,2 | C <sub>1</sub> | ILC | 0,006 | 0,42 | 100  | 0,025 | 59,5 | 40,5 | 0    | 0,060 |
| 6006,0 | C <sub>1</sub> | MLC | 0,032 |      | 44   | 0,014 | 4    | 40   | 56   |       |

Stratygrafia: J<sub>1</sub> – dolna jura, T<sub>1</sub> – dolny trias, P<sub>1</sub> – perm, czerwony spągowiec, C<sub>1</sub> – karbon

Litologia: PSC – piaskowiec, MLC – mułowiec, ILC – iłowiec, PSC+MLC – piaskowiec+mułowiec, WAP – wapień, DOL – dolomit, AND – anhydryt, SOL – sól

Zawartość bituminów [%] – zawartość bituminów wydzielonych z próbki skały podana w % wagowych

Zawartość całkowitego Corg. [%] – zawartość całkowitego węgla organicznego oznaczonego w próbce skalnej podana w % wagowych

Węglowodory w bituminach [%] – udział procentowy węglowodorów w całej masie bituminów wydzielonych z próbki skalnej

Węglowodory w skale [%] – udział procentowy węglowodorów w przeliczeniu na masę skały wg Gondek (1980)

Węglowodory nasycone w bituminach [%] – udział procentowy węglowodorów nasyconych w bituminach wydzielonych z próbki skalnej

Węglowodory aromatyczne w bituminach [%] – udział procentowy węglowodorów aromatycznych w bituminach wydzielonych z próbki skalnej

Żywice i asfalteny w bituminach [%] – udział procentowy żywic i asfaltenów w bituminach wydzielonych z próbki skalnej

Współczynnik migracji – stosunek zawartości węglowodorów wysycających w skale do zawartości węgla organicznego w badanej skale (Gondek, 1980)

Stratigraphy: J<sub>1</sub> – Lower Jurassic, T<sub>1</sub> – Lower Triassic, P<sub>1</sub> – Rotliegend, C<sub>1</sub> – Carboniferous

Lithology: PSC – sandstone, MLC – mudstone, ILC – claystone, PSC+MLC – sandstone+mudstone, WAP – limestone, DOL – dolomite, AND – anhydrite, SOL – salt

Content of bitumens [%] – content of bitumens extracted from rocks

Total organic carbon [%] – content of total organic carbon in rock [%]

Hydrocarbons in bitumens [%] – composition of hydrocarbons in bitumens extracted from rocks

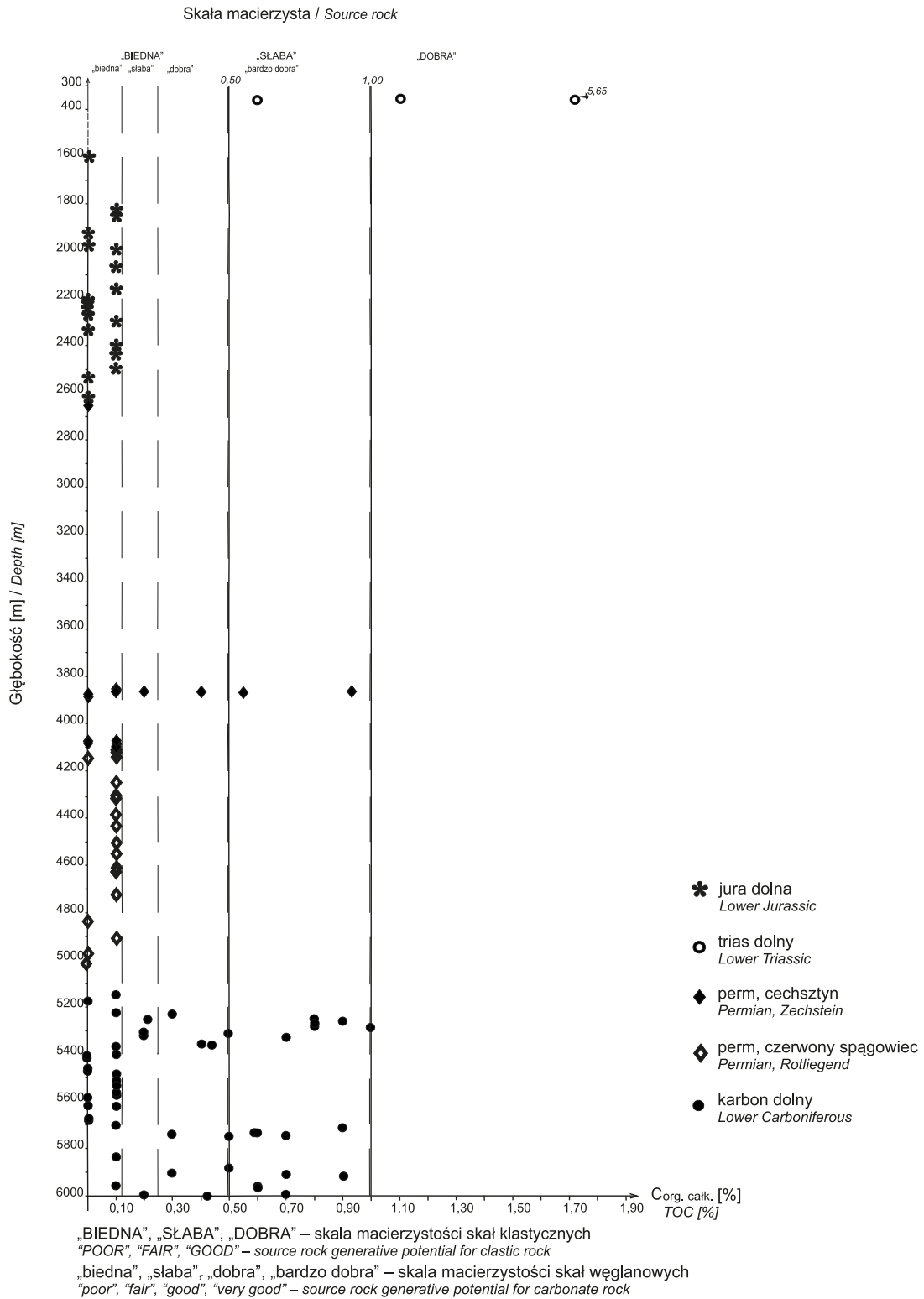
Hydrocarbons in rock [%] – composition of hydrocarbons in total analysed rock, after Gondek, 1980

Saturated hydrocarbons in bitumens [%] – composition of saturated hydrocarbons in bitumens extracted from rock

Aromatic hydrocarbons in bitumens [%] – composition of aromatic hydrocarbons in bitumens extracted from rock

Resins and asphaltens [%] – composition of resins and asphaltens in bitumens extracted from rock

Migration coefficient – the ratio of the contents of hydrocarbons to the TOC contents in rock (Gondek, 1980)



**Fig. 42. Zawartość procentowa węgla organicznego w utworach paleozoiku i mezozoiku w zależności od głębokości (ocena macierzystości skał wg Petersa, 1986)**

TOC (%) content in the Paleozoic and Mesozoic sediments versus depth (assessment of source rock quality after Peters, 1986)



Bituminy w tych utworach występują w małej ilości (~0,008%). Nieznacznie podwyższona ilość bituminów koresponduje z podwyższoną ilością węgla organicznego (tab. 13). Badane utwory można uznać za skały o niskim/bardzo niskim potencjale do generowania węglowodorów (Peters, 1986).

W bituminach udział węglowodorów jest zróżnicowany i zmienia się od 100% do 3%. Generalnie w dolnych partiach profilu dolnego karbonu (5999,0–5911,0 m) udział węglowodorów w bituminach jest duży, natomiast w górnych partiach mniejszy (5313,0–5226,5 m), gdzie zanotowano zaś duży udział żywic i asfaltenów (tab. 13). W składzie węglowodorów wyższy jest udział węglowodorów nasyconych niż węglowodorów aromatycznych (tab. 13, fig. 43).

Bituminy występujące w tych utworach cechują się często wysoką wartością współczynnika migracji (0,100–0,300); można więc założyć, że związki te są epigenetyczne w stosunku do osadu szczególnie w utworach o śladowej zawartości węgla organicznego (Gondek, 1980).

Ilość węgla organicznego w skałach czerwonego spągowca jest bardzo mała, generalnie wynosi 0,1% lub jest w ilości śladowej (tab. 13, fig. 42). Oznaczona ilość węgla organicznego w tych utworach pozwala określać je jako skały o niskim/bardzo niskim potencjale do generowania węglowodorów (Peters, 1986). W bituminach udział węglowodorów na ogół wynosi ok. 30–40%, sporadycznie jednak zarejestrowano podwyższone jego koncentracje (głęb. 4120,0 m – 47%) (tab. 13). Udział węglowodorów nasyconych i aromatycznych jest zmienny w składzie ogólnym węglowodorów (tab. 13, fig. 43). Wartość współczynnika migracji wskazuje, że bituminy w tych utworach są epigenetyczne z osadem (tab. 13).

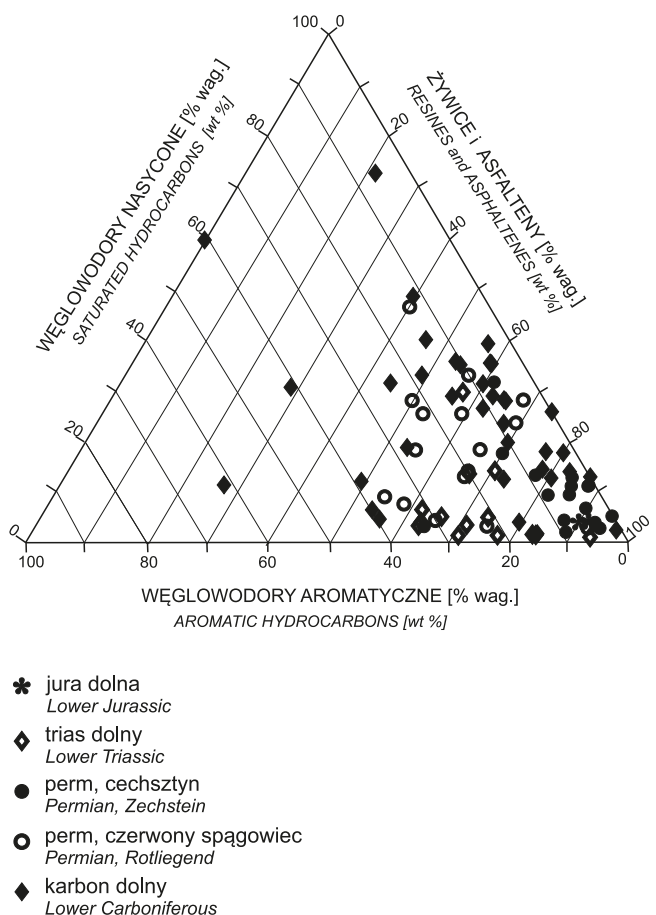
Zawartość węgla organicznego w utworach cechsztynu jest ogólnie niska, jedynie punktowo zarejestrowano podwyższone koncentracje (tab. 13, fig. 42). Generalnie są to skały o niskim/bardzo niskim potencjale do generowania węglowodorów (0,0–0,12% Corg. lub 0,12–0,25% Corg.). Ilość bituminów w tych utworach jest zróżnicowana: od niewielkiej (0,001–0,009%) do umiarkowanej (średnio 0,010%). Udział węglowodorów w bituminach jest niewielki i również zróżnicowany: 5,0–38,6% (tab. 13). W składzie węglowodorów ilościowo przeważają węglowodory nasycone nad aromatycznymi (fig. 43). Duży jest też udział frakcji żywic i asfaltenów (fig. 43). Uwzględniając małą zawartość węgla organicznego w znacznej ilości przypadków w badanym kompleksie skalnym, należy sądzić, że bituminy występujące w tych utworach są epigenetyczne z osadem, o czym świadczy wysoka wartość współczynnika migracji (tab. 13).

Utwory dolnego triasu zawierają małą ilość węgla organicznego. Skały te cechuje niski/bardzo niski potencjał do geneowania węglowodorów (tab. 13, fig. 42). Ilość składników labilnych w tych utworach jest podwyższona (0,063–0,036%) jedynie sporadycznie, a generalnie występuje mała ilość bituminów (tab. 13). Udział węglowodorów w bituminach nie jest duży, przeważnie ok. 30% (tab. 13). W składzie węglowodorów ilościowo przeważają węglowodory aromatyczne nad nasyconymi (fig. 43).

Uwzględniając małą lub śladową ilość węgla organicznego i podwyższoną ilość bituminów w tych utworach, a także bardzo wysokie wartości współczynnika migracji węglowodorów, można sądzić, że bituminy występujące w tych utworach są epigenetyczne z osadem (tab. 13).

Zawartość węgla organicznego w utworach dolnej jury jest zróżnicowana i waha się od 0,6% w spągu do 5,65% w centrum i 1,1% w stropie (tab. 13, fig. 42). Ilość bituminów jest także zróżnicowana, ale utwory z dużą ilością węgla organicznego zawierają bardzo małą ilość bituminów. Podwyższona ilość bituminów występuje w spągu (0,031%) i stropie (0,055%) kompleksu skalnego. Udział węglowodorów w tych podwyższonych ilościowo bituminach jest bardzo mały (tab. 13). Skład węglowodorów wykazuje równowagę węglowodorów nasyconych i aromatycznych (fig. 43). Bituminy w tych utworach są syngenetyczne z osadem.

Środowisko depozycji materii organicznej, jej typ genetyczny i stopień dojrzałości



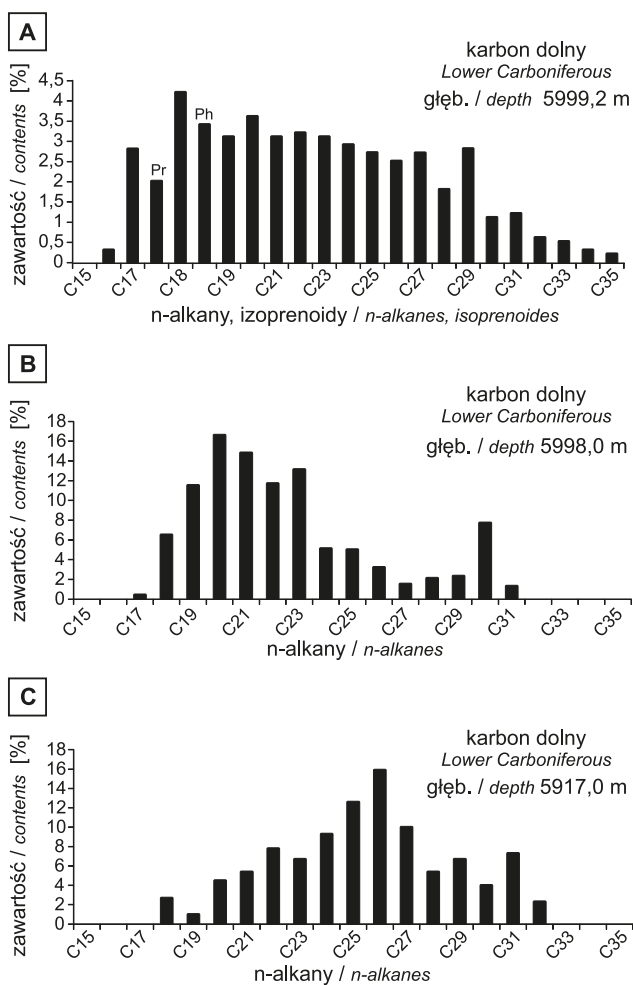
**Fig. 43. Diagram trójkątny składu grupowego bituminów z utworów paleozoiku i mezozoiku w otworze wiertniczym Czaplinek IG 1**

Triangular diagram showing proportions of the fractions of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and asphaltenes or resins in the bitumens extracted from the Paleozoic and Mesozoic sediments in the Czaplinek IG 1 borehole

Dystrybucja n-alkanów wydzielonych z materii organicznej z dolnych partii utworów dolnego karbonu (głęb. 5999,2 m) wykazała ich obecność w szeregu związków od  $C_{16}$  do  $C_{35}$ , z maksymalną ilością związków o parzystej liczbie węgli w łańcuchu n- $C_{18}$ , n- $C_{20}$  pochodzących z rozpadu bakterii (Maliński, Witkowski, 1988) (fig. 44A).

Stosunek węglowodorów izoprenoidowych i- $C_{19}$  przistanu do i- $C_{20}$  fitanu wskazuje, że w basenie sedimentacyjnym panowały redukcyjne warunki (Pr/Ph – 0,59) (Didyk i in., 1978).

Wartość wskaźnika CPI<sub>(Tot)</sub> wynosi 1,01, co oznacza, że materia organiczna jest przeobrażona (tab. 14, fig. 44A). Współczynnik CPI (Carbon Preference Index), czyli wskaźnik preferencji współwystępujących n-alkanów, wykorzystywany jest do wstępnego określenia typu genetycznego, jak również stopnia przeobrażenia materii organicznej (Kotarba i in., 1994).



**Fig. 44. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych**

Distribution of n-alkanes and isoprenoids

Dystrybucja n-alkanów wykazała, że materia organiczna występująca w utworach wyższej części profilu (głęb. 5998,0 m) składa się głównie ze związków o krótkich łańcuchach węglowych zawierających od 19 do 23 węgli w łańcuchu. Związki o parzystej i nieparzystej liczbie węgli, czyli materia organiczna, pochodzą z rozkładu alg i bakterii i są pochodzenia morskiego (Tissot, Welte, 1978) (fig. 44B). Stosunek węglowodorów izoprenoidowych i- $C_{19}$  przistanu do i- $C_{20}$  fitanu wskazuje, że w basenie sedimentacyjnym panowały redukcyjne warunki.

Stopień przeobrażenia badanej materii organicznej pozwala określić wskaźniki CPI wyliczone z dystrybucji n-alkanów (Kotarba i in., 1994). Duży udział n-alkanów o parzystej liczbie węgli w łańcuchu powoduje, że wartość wskaźnika jest poniżej jedności, co uniemożliwia ocenę stopnia przeobrażenia materii organicznej (tab. 14).

Dystrybucja n-alkanów z utworów karbonu z głęb. 5917,0 m (mułowców) wskazuje głównie na związki o 25 i 26 węglach w łańcuchu, co świadczy o pochodzeniu z dobrze przeobrażonej materii humusowej i szczątków sinic. Pozostałe związki w tej materii występują w małej ilości (fig. 44C). Badania wykazały brak związków izoprenoidowych w tej materii, co może świadczyć o zachodzącej w niej biodegradacji. Podobnie jak w warstwach wyższych, (głęb.: 5400,0 i 5330,0 m) przewaga związków o parzystej liczbie węgli uniemożliwia określenie stopnia przeobrażenia tej materii.

W wyższych warstwach dolnego karbonu (głęb.: 5561,0 m) współwystępuje materia typu sapropelowego (reprezentowana głównie przez związek z 20 węglami w łańcuchu, czyli pochodzącymi z rozkładu bakterii, i 30 węglami w łańcuchu łączona ze szczątkami sinic) oraz słabo przeobrażona materia humusowa  $C_{29}$  pochodząca z rozpadu roślin wyższych (fig. 45A).

Dystrybucja n-alkanów w górnych partiach utworów karbonu (głęb. 5400,0 i 5330,0 m) wykazała dużą ilość związków o parzystej i nieparzystej liczbie węgli w cząsteczce w szeregu od 19 do 23 węgli, które łączą się z rozkładem alg i bakterii, a także kwasów tłuszczowych (Maliński, Witkowski, 1988) (fig. 45B, C). Taki niepełny obraz dystrybucji n-alkanów może być wynikiem biodegradacji materii organicznej.

Dystrybucja n-alkanów materii organicznej w próbce z głęb. 5328,0 m (iłowiec) wykazuje obecność dużej ilości związków n- $C_{20}$  i n- $C_{19}$ , co pozwala stwierdzić, że pochodzi ona z rozkładu bakterii i alg. W niewielkim stopniu zaznacza się obecność słabo przeobrażonej materii typu humusowego (n-alkan  $C_{29}$ ) (fig. 46A).

Natomiast materia organiczna ze stropowych partii utworów karbonu zawiera małą ilość n-alkanów, ale obraz krzywej dystrybucji ma regularny przebieg, czyli wskazuje na współwystępowanie związków o krótkich i długich łańcuchach węglowych w zakresie od  $C_{17}$  do  $C_{35}$  (fig. 46B).

W dolnych partiach utworów czerwonego spągowca (głęb. 4466,0 m) dystrybucja n-alkanów ma nietypowy przebieg. W materii organicznej występują w dużej ilości jedynie

Tabela 14

**Wskaźniki geochemiczne dla bituminów z utworów paleozoiku z otworu wiertniczego Czaplinek IG 1**  
Geochemical data for the bitumens in the Paleozoic deposits from the Czaplinek IG 1 borehole

| Głębokość próbki [m]<br>Depth [m] | Stratygrafia<br>Stratigraphy                       | Litologia<br>Lithology  | Pr/Ph | CPI <sub>Tot</sub> | CPI <sub>17-23</sub> | CPI <sub>25-31</sub> | n-C <sub>max</sub>                                  |   |
|-----------------------------------|--|-------------------------|-------|--------------------|----------------------|----------------------|---|---|
| 5999,2                            | karbon, wizen<br>Carboniferous, Visean             | iłowiec<br>claystone    | 0,59  | 1,01               | 0,83                 | 1,38                 | C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub>                   |   |
| 5998,0                            |  | anhydryt<br>anhydrite   | 0,64  | 0,91               | 0,95                 | 0,48                 | C <sub>20</sub>                                     |   |
| 5917,0                            |  | mułowiec<br>mudstone    | n.oz. | 0,92               | 0,66                 | 1,03                 | C <sub>26</sub> , C <sub>25</sub>                   |   |
| 5561,0                            |  | wapień<br>limestone     |       | 0,33               | 0,55                 | 0,65                 | 0,41  | C <sub>30</sub> , C <sub>20</sub>                   |
| 5400,0                            |  |                         |       | n.oz.              | 0,89                 | 0,70                 | 1,32  | C <sub>20</sub> , C <sub>21</sub> , C <sub>22</sub> |
| 5330,0                            |  | iłowiec<br>claystone    |       | n.oz.              | bd                   | bd                   | bd  | C <sub>20</sub> , C <sub>21</sub>                   |
| 5328,0                            |  |                         |       | 0,25               | 1,03                 | 0,88                 | 1,48  | C <sub>20</sub> , C <sub>19</sub>                   |
| 5251,0                            |  |                         |       | 0,43               | 1,00                 | 0,84                 | 1,25  | C <sub>20</sub> , C <sub>21</sub>                   |
| 4466,0                            | perm,<br>czerwony spągowiec<br>Permian, Rotliegend | mułowiec<br>mudstone    | n.oz. | bd                 | bd                   | bd                   | C <sub>20</sub>                                     |   |
| 4303,5                            |  | piaskowiec<br>sandstone | n.oz. | bd                 | bd                   | bd                   | C <sub>26</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub> |   |
| 4120,0                            |  |                         | n.oz. | bd                 | bd                   | bd                   | C <sub>25</sub> , C <sub>19</sub> , C <sub>22</sub> |   |
| 3870,0                            | perm, cechsztyń<br>Permian, Zechstein              | wapień<br>limestone     | 0,23  | 0,98               | 0,92                 | 1,17                 | C <sub>19</sub> , C <sub>18</sub>                   |   |
| 3869,0                            |  |                         | n.oz. | bd                 | bd                   | bd                   | C <sub>22</sub>                                     |   |

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

CPI<sub>Tot</sub> – wartość współczynnika CPI (*Carbon Preference Index*) dla n-alkanów zawierających od 17 do 31 węgli wg Kotarba i in. (1994)

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

CPI<sub>17-23</sub> – wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 23 węgli wg Kotarba i in. (1994)

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

CPI<sub>25-31</sub> – wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 25 do 31 węgli wg Kotarba i in. (1994)

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

n-C<sub>max</sub> – n-alkan z maksymalną zawartością

bd – brak danych

n.oz. – nieoznaczone

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

CPI – the value of coefficient CPI (*Carbon Preference Index*) for the n-alkanes C<sub>17</sub>–C<sub>31</sub> after Kotarba *et al.* (1994)

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

CPI<sub>17-23</sub> – the value of coefficient CPI for n-alkanes C<sub>17</sub>–C<sub>23</sub> after Kotarba *et al.* (1994)

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

CPI<sub>25-31</sub> – the value of coefficient CPI for n-alkanes C<sub>17</sub>–C<sub>23</sub> after Kotarba *et al.* (1994)

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

n-C<sub>max</sub> – n-alkane maximum contents

bd – no data

n.oz. – not determined

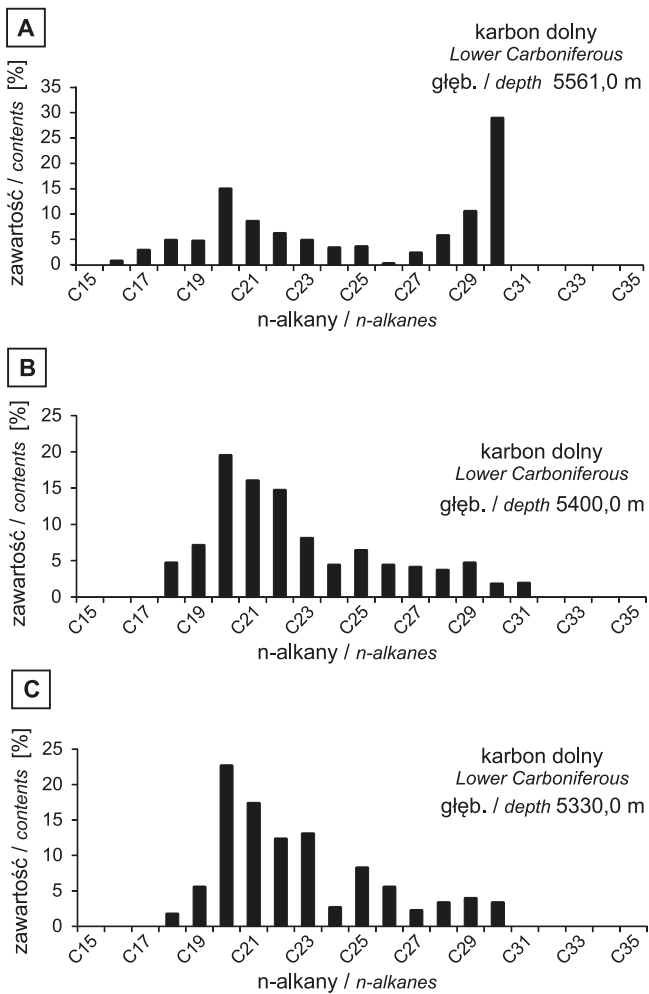
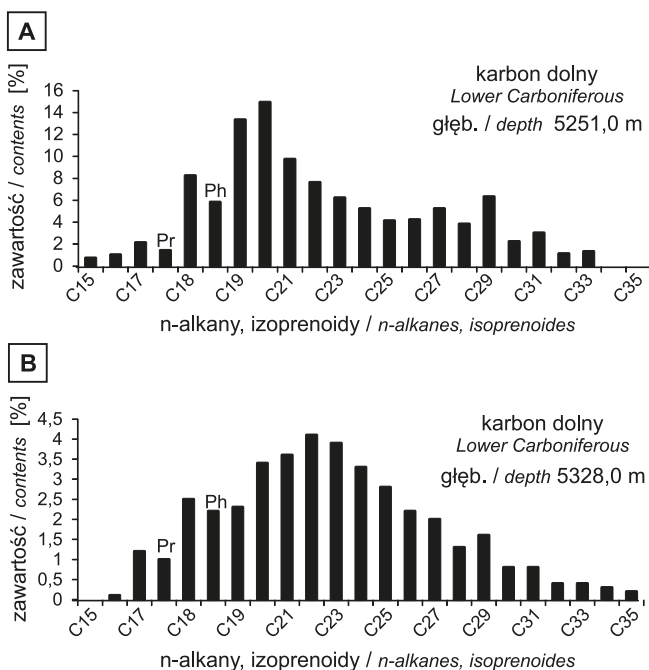


Fig. 45. Dystrybucja n-alkanów

Distribution of n-alkanes



niektóre związki  $C_{20}$ ,  $C_{23}$  i  $C_{26}$  pochodzące z rozkładu alg i bakterii, a pozostałe związki obecne są w małej ilości (fig. 47A).

Dystrybucja n-alkanów w materii organicznej z wyższych partii (głęb. 4303,5 m i 4120,0 m) utworów czerwonego spągowca wykazuje podobny przebieg, a jedynie zaznacza się w materii obecność związku mającego 25 węgli w cząsteczce, wiązanego z materią humusową będącą na wysokim stopniu przeobrażenia (fig. 47B, C).

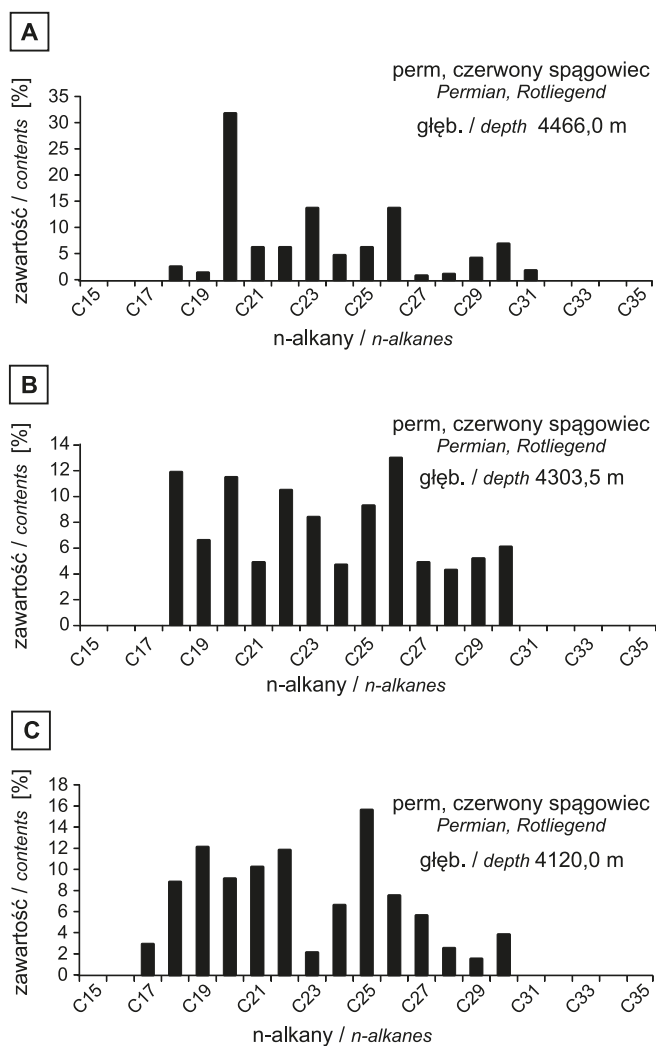
Analiza n-alkanów ujawniła, że materia organiczna występująca w utworach cechsztynu (głęb. 3870,0 m) zawiera dużą ilość związków o parzystej liczbie węgli ( $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ) jak również dużo związków zawierających 17 i 19 węgli w łańcuchu, co sugeruje, że materiałem wyjściowym były głównie bakterie i w mniejszej ilości algi (Tissot, Welte, 1978, Maliński, Witkowski, 1988) (fig. 48A).

Warunki środowiska przy osadzeniu się materii organicznej w tych utworach (głęb. 3870,0 m) miały charakter redukcyjny. Przedstawiane są one przez stosunek dwóch węglowodorów izoprenoidowych pristanu i fitanu ( $Pr/Ph = 0,23$ ) (Didyk i in., 1978). Wartość wskaźników CPI wyliczana wg Kotarby i in. (1994) jest poniżej jedności ze względu na przewagę n-alkanów o parzystej liczbie węgli w cząsteczce w całej masie n-alkanów, co uniemożliwia określenie stopnia przeobrażenia materii organicznej występującej w utworach cechsztynu.

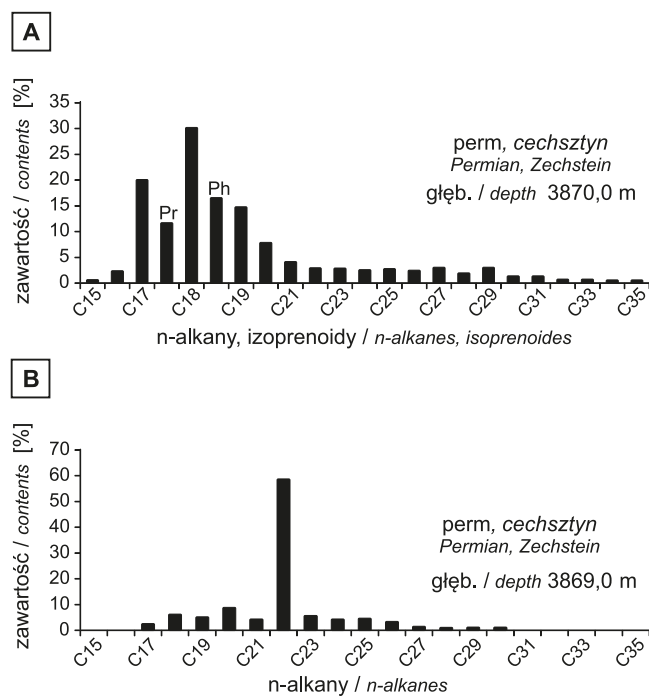
W wyższych partiach (głęb. 3869,0 m) cechsztynu krzywa n-alkanów ma nietypowy przebieg, maksimum zawartości osiąga n-alkan  $C_{22}$ , a pozostałe związki są w niewielkiej ilości lub są nieobecne (fig. 48B).

Fig. 46. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych

Distribution of n-alkanes and isoprenoids



**Fig. 47. Dystrybucja n-alkanów**  
Distribution of n-alkanes



**Fig. 48. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych**  
Distribution of n-alkanes and isoprenoids