

WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Izabella GROTEK

CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA ORAZ DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ ROZPROSZONEJ W UTWORACH DEWONU GÓRNEGO I PERMU

WSTĘP

Dla otworu wiertniczego Unisław IG 1 przeprowadzono analizę petrologiczną materii organicznej rozproszonej w utworach dewonu górnego i permu górnego z interwału głębokości 3987,5–5300,0 m.

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

Ocenę dojrzałości termicznej materii organicznej, zawartej w analizowanym profilu osadów, wykonano na podstawie pomiarów zdolności refleksyjnej materiału wityrynitopodobnego (zwityrynityzowane szczątki organiczne i stałe bituminy) oraz nielicznych macerałów grupy wityrynit (utwory permu górnego). Składniki te charakteryzują się liniowym wzrostem zdolności odbicia światła wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia (Stach i in., 1982; Taylor i in., 1998).

Analizę przeprowadzono w imersji, przy użyciu: wzorca ze szkła optycznego o refleksyjności 0,907 i 1,722%; filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm; olejku

imersyjnego o $n_D = 1,515$ w temperaturze 20–25°C. Pomiaru wykonano na fragmentach materii organicznej o wielkości powyżej 5 μm . Wyniki przedstawiono w formie tabelarycznej obejmującej ich uśrednioną wartość (% R_0). Analizę ilościową przeprowadzono metodą planimetrowania powierzchni preparatów przy skoku mikrośruby wynoszącym 0,2 mm.

Przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP, 1994).

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

OMÓWIENIE WYNIKÓW ANALIZ

Dewon górny

Klastyczne i węglanowe utwory dewonu górnego przeanalizowano w 15 próbkach, z interwału głębokości 4621,0–5300,0 m. Badane osady charakteryzują się niezbyt bogatą zawartością materii organicznej, mieszczącą się najczęściej w granicach 0,10–0,40% planimetrowanej powierzchni próbek. Jej podwyższone koncentracje (0,70–1,00%) występują jedynie w pojedynczych poziomach osadów zarówno węglanowych, jak i ilastych (tab. 10).

Podstawowym składnikiem organicznym jest materiał wityrynitopodobny, który stanowią nieidentyfikowalne, zwityrynityzowane bioklasty i szczątki graptolitów (zooklasty) oraz stałe bituminy (bitumin) występujące w formie socze-

wek, żyłek czy wypełnień szczelin w wapieniach (fig. 21A, B, D). Występują one w podobnej ilości i stanowią 20–50% materii organicznej w skale. Współwystępują z nimi macerały grupy inertynitu (5–20%) reprezentowane głównie przez drobne (10 μm) ziarna inertodetrynit i mikrynit oraz większe (40 μm) okruchy semifuzynitu oraz sfuzynityzowane szczątki organiczne (fig. 21C). Skład materii organicznej uzupełnia asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego (10–50%) tworząca lokalnie drobnoziarnistą masę podstawową, w której tkwią organoklasty.

Dojrzałość termiczna. Stopień przeobrażenia materii organicznej, określony wielkością współczynnika refleksyjności materiału wityrynitopodobnego, odpowiada późnej

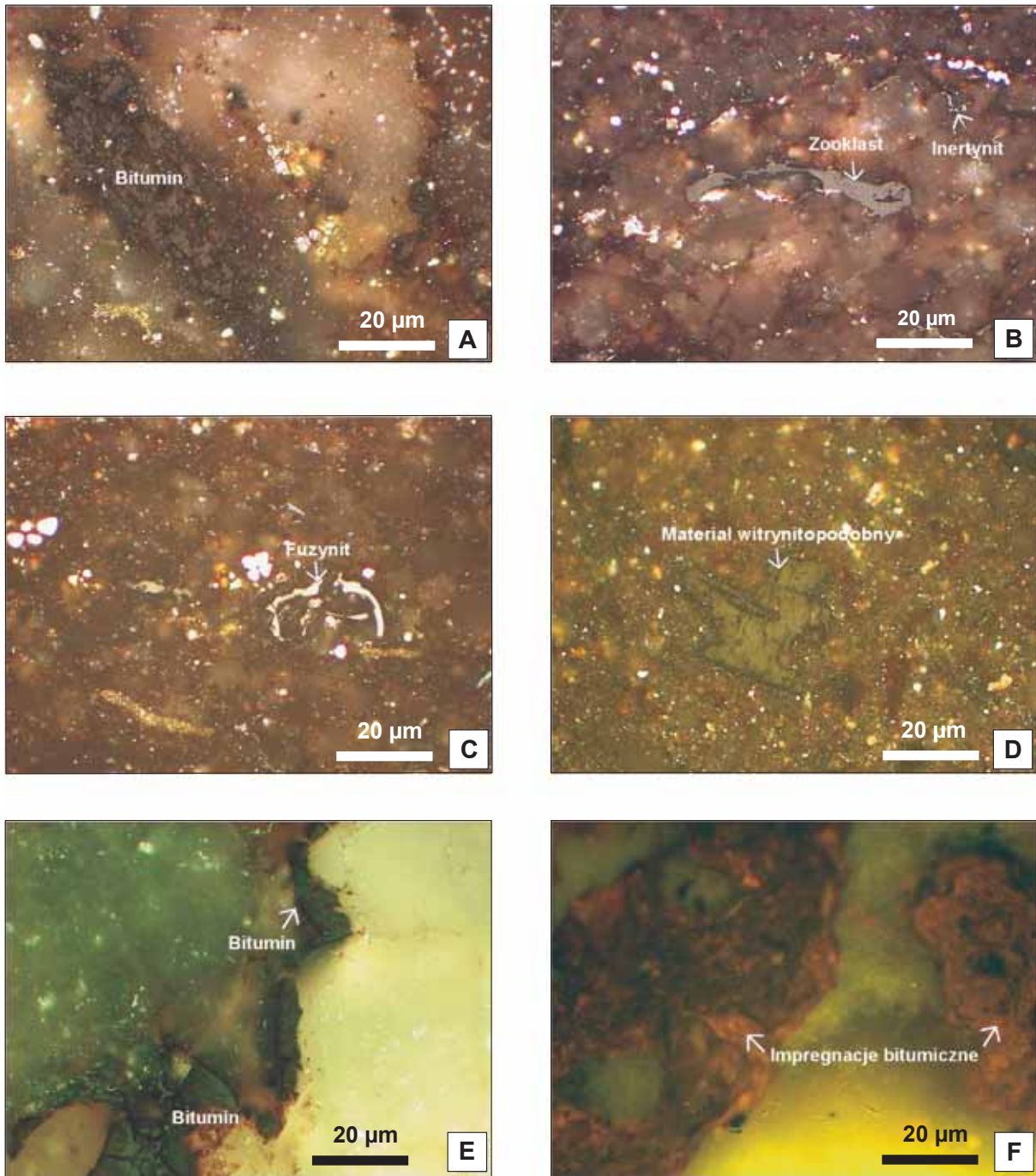


Fig. 21. Materia organiczna w profilu utworów dewonu i permu

A – dewon górny; głęb. 4748,0 m; światło białe, imersja. **B** – dewon górny; głęb. 4954,0 m; światło białe, imersja. **C** – dewon górny; głęb. 5169,0 m; światło białe, imersja. **D** – dewon górny; głęb. 5169,0 m; światło białe, imersja. **E** – perm górny; głęb. 3987,5 m; światło białe, imersja. **F** – perm górny; głęb. 3987,5 m; światło UV, imersja

Organic matter in the Devonian and Permian deposits

A – Upper Devonian; depth 4748.0 m; white light, immersion. **B** – Upper Devonian; depth 4954.0 m; white light, immersion. **C** – Upper Devonian; depth 5169.0 m; white light, immersion. **D** – Upper Devonian; depth 5169.0 m; white light, immersion. **E** – Upper Permian; depth 3987.5 m; white light, immersion. **F** – Upper Permian; depth 3987.5 m; UV light, immersion

Tabela 10

Analiza mikroskopowa materii organicznej w utworach dewonu i permu
Microscopical analysis of the organic matter dispersed in the Devonian and Permian deposits

Głębokość [m] Depth	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	R_o śr [%]	Wtp [%]	SB [%]	Iner. [%]	AOM [%]	MO [%]
3987,5	P	dol	0,87	10	80	10		0,30
4625,5	D ₃	młc	0,96	25	50	5	20	0,30
4638,5		młc	0,99	30	40	10	20	0,70
4647,0		młc	1,00	50	40	10		0,10
4748,0		wap	0,98	40	30	10	20	0,30
4756,0		wap	0,95	35	40	5	20	0,30
4820,0		wap	0,98	40	20	20	20	0,20
4830,0		wap	1,10	30	40	10	20	0,10
4954,0		wap	1,12	20	35	15	30	1,00
5065,0		wap	1,20	30	30	20	20	0,30
5169,0		iłc	1,12	20	35	15	30	0,90
5186,0		wap	1,13	30	40	20	10	0,40
5217,0		wap	1,22	20	20	10	50	0,90
5262,5		wap	1,15	20	20	10	50	0,30
5300,0		wap	1,21	30	25	5	40	0,30

P – perm, D₃ – dewon górny; dol – dolomit, iłc – iłowce, młc – mułowce, wap – wapienie; Wtp – materiał wityrynitopodobny, SB – stałe bituminy, Iner. – inertynit, AOM – asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego, R_o śr – średnia wartość współczynnika refleksyjności materiału wityrynitopodobnego, MO – zawartość materii organicznej określona metodą planimetrowania powierzchni próbki

P – Permian, D₃ – Upper Devonian; dol – dolomite, iłc – claystone, młc – mudstone, wap – calcareous; Wtp – vitrinite-like material, SB – solid bitumen, Iner. – inertinite, AOM – organo-mineral association bituminous type, R_o śr – random reflectivity of vitrinite, MO – sum of organic matter contents

fazie generowania ropy naftowej po fazę generowania gazów mokrych i kondensatów. Zaznacza się wzrost dojrzałości utworów dewonu wraz z głębokością pograżenia. W stropowych warstwach (głęb. 4625,5–4820,0 m) średnia wartość współczynnika refleksyjności zmienia się w granicach 0,95–1,00% R_o (faza generowania ropy naftowej) po 1,10–1,22% R_o na głębokości 4830,0–5300,0 m (faza generowania gazów mokrych i kondensatów) (tab. 10, fig. 22). Dane te wskazują na maksymalne paleotemperature diagenety analizowanych osadów, rzędu 100–130°C (Gaupp, Batten, 1985).

Perm

Utwory dolomityczne cechsztynu z głębokości 3987,5 m zawierają niezbyt bogaty materiał organiczny (0,30%

planimetrowanej powierzchni próbki) (tab. 10). Materia organiczna występuje w postaci cienkich lamin i drobnych soczewek (5–20 μm grubości) oraz wypełnień szczelin, głównie stałymi bituminami (bitumin), stanowiącymi 80% materiału organicznego w skale (fig. 21E). Rzadziej występują macerały grupy wityrynytu, reprezentowane przez bezpostaciowy kolotelinit (10%) oraz inertynit, w którego skład wchodzi inertodetrynit i fuzynit (10%). Obserwuje się również pojedyncze impregnacje bitumiczne fluoryzujące w kolorze brązowym (fig. 21F).

Dojrzałość termiczna. Pomierzona średnia wartość współczynnika refleksyjności wityrynytu wynosi 0,87% R_o , co wskazuje na główną fazę generowania ropy naftowej i maksymalne paleotemperature diagenety rzędu 100°C (Gaupp, Batten, 1985).

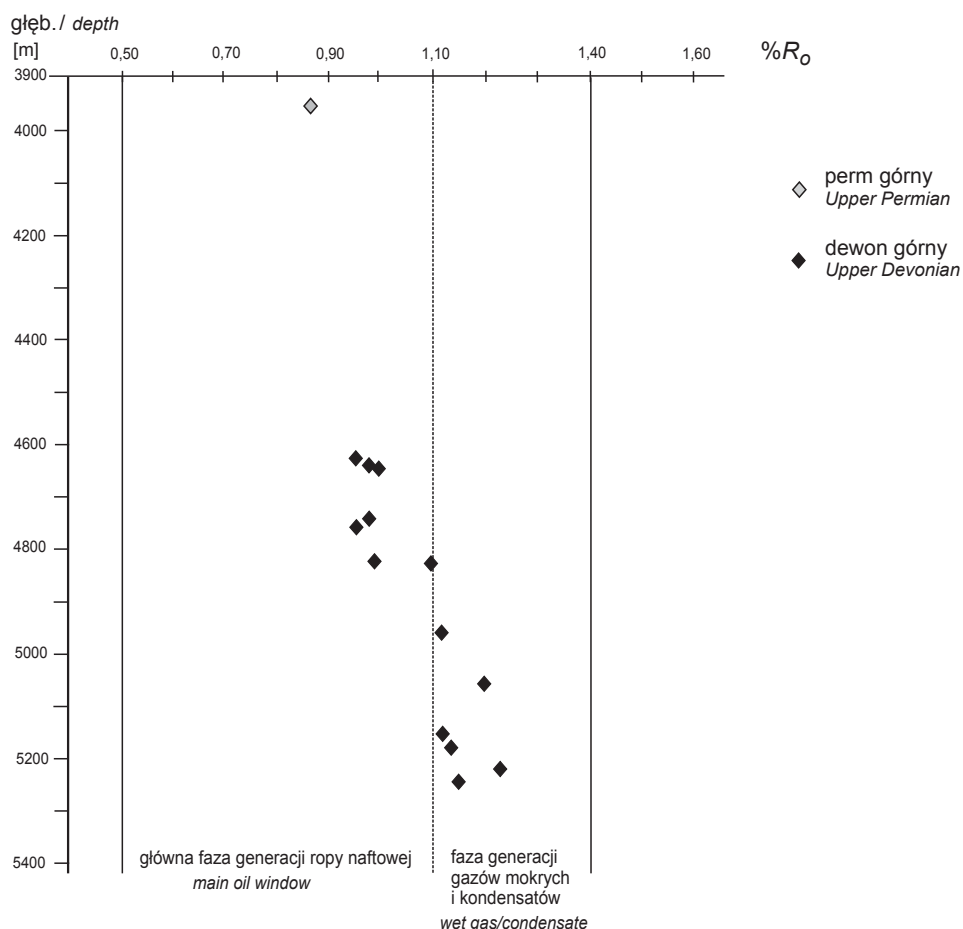


Fig. 22. Zmienność stopnia dojrzałości materii organicznej w profilu pionowym utworów dewonu górnego i permu górnego

Values of vitrinite-like material reflectance index versus depth in the Upper Devonian and Upper Permian deposits

Ewa KLIMUSZKO

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MATERII ORGANICZNEJ

W otworze wiertniczym Unisław IG 1 badania geochemiczne materii organicznej przeprowadzono dla utworów dewonu środkowego i górnego oraz permu. Wykonano oznaczenia zawartości węgla organicznego, ilościowe

oznaczenie bituminów, podział na poszczególne frakcje w wydzielonych bituminach (węglowodory nasycone, aromatyczne, asfalteny i żywice), a także oznaczenie potencjału oksydacyjno-redukcyjnego skały (Eh).

ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

Materia organiczna w utworach **dewonu środkowego** występuje w małej ilości, zawartość węgla organicznego średnio wynosi 0,28%, ale jest on nierównomiernie rozmieszczony – od ilości śladowych w spągowych partiach profilu do 0,5% w piaskowcach w jego wyższych partiach (tab. 11, fig. 23). Bituminy w tych utworach występują również w zróżnicowanych ilościach od 0,015% do 0,390% (tab. 11). Udział węglowodorów w bituminach jest także zróżnicowany i rosnący w górnych partiach profilu. W składzie węglowodorów zazwyczaj dominują węglowo-

dory nasycone nad węglowodorami aromatycznymi. Wartość współczynnika migracji dla tych bituminów, czyli stosunek węglowodorów w skale do ilości węgla organicznego występującego w tych utworach, jest bardzo duża, co wskazuje na ich epigenetyczność z osadem (Gondek, 1980) (tab. 11).

Kompleks utworów **dewonu górnego** zawiera od 0,10 do 0,90% węgla organicznego, natomiast w stropie ilość węgla organicznego zmniejsza się do ilości śladowych. Węglanowe utwory dewonu górnego zawierają punktowo

Tabela 11

Dane geochemiczne z otworu wiertniczego Unisław IG 1
Geochemical data from Unisław IG 1 borehole

Głębokość Depth [m]	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Zawartość bituminów [%]	Zawartość Corg. [%]	Eh [mV]	Zawartość węglowod- rów w bituminach [%]	Zawartość węglowod- rów w skale [%]	Zawartość węglowod- rów nasyconych [%]	Zawartość węglowod- rów aromatycznych [%]	Zawartość żywic i asfaltenów [%]	Współczynnik migracji
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4551,0	P	wap	0,006	0,10	708	32	0,002	28	17	68	0,020
4554,0		psc	0,004	0,10	710						
4561,0		psc	0,004	0,01	712	49	0,002	33	16	86	0,200
4565,8		mlc	0,003	0,10	706						
4576,0		mlc	0,003	0,10	712						
4578,0		psc	0,004	0,10	708	62	0,002	47	15	38	0,020
4585,0		psc	0,003	0,01	732	62	0,002	47	15	38	0,200
4591,0		mlc	0,003	0,10	688						
4606,0		D ₃	mlc	0,005	0,01	692	24	0,001	17	7	76
4608,5	wap		0,002	0,01	688						
4617,7	wap		0,008	0,20	650	22	0,002	11	11	78	0,010
4621,0	mlc		0,006	0,10	666						
4625,5	mlc		0,016	0,20	664	35	0,006	15	20	65	0,030
4630,5	mlc		0,015	0,20	668						
4638,5	mlc		0,079	0,60	656	59	0,047	40	19	41	0,078
4647,0	mlc		0,014	0,10	678	46	0,006	32	14	54	0,060
4653,0	wap		0,013	0,20	690	36	0,005	24	12	84	0,025
4659,0	wap		0,015	0,20	666	45	0,007	29	16	55	0,035
4671,0	wap		0,025	0,20	662	46	0,012	12	34	54	0,060
4748,0	wap		0,009	0,30	694	20	0,002	15	5	80	0,007
4756,0	wap		0,016	0,30	674	17	0,003	9	8	83	0,010
4764,0	wap		0,013	0,20	676	45	0,006	27	18	55	0,030
4820,0	wap		0,014	0,20	674	69	0,010	26	43	31	0,050
4830,0	wap		0,010	0,10	658	27	0,003	16	11	73	0,030
4836,5	wap		0,006	0,10	666	38	0,002	25	13	62	0,020
4877,5	wap		0,009	0,30	694	37	0,003	23	14	63	0,010
4893,0	wap		0,012	0,10	678	59	0,007	7	52	41	0,070
4942,7	wap		0,008	0,20	676	26	0,002	21	5	74	0,010
4949,0	wap		0,109	0,80	690	63	0,069	46	17	37	0,086
4954,0	wap		0,143	0,90	702	30	0,043	13	17	70	0,048
5000,0	wap		0,015	0,30	670	32	0,005	15	17	68	0,017
5009,0	wap		0,006	0,10	696						
5018,0	wap		0,007	0,10	674	22	0,002	14	8	78	0,020
5065,0	wap		0,015	0,30	666	35	0,005	20	15	65	0,017
5073,0	D ₃		wap	0,012	0,20	662	24	0,003	3	21	76

Tabela 11 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
5081,0	D ₃	wap	0,007	0,10	664	22	0,002	12	10	78	0,020	
5131,0		wap	0,003	0,10	678							
5140,0		mlc	0,008	0,30	698	25	0,002	10	15	75	0,007	
5145,0		mlc	0,010	0,20	674	23	0,002	7	16	77	0,010	
5149,0		ilc	0,136	0,20	710	37	0,050	22	15	63	0,250	
5156,0		ilc	0,036	0,20	654	73	0,026	59	14	27	0,130	
5167,5		ilc	0,013	0,20	650	40	0,005	26	14	60	0,025	
5169,0		ilc	0,106	0,80	654	35	0,037	7	28	65	0,046	
5185,0		dol	0,087	0,10	666	55	0,048	8	47	45	0,480	
5186,0		wap	0,021	0,30	624	35	0,007	22	13	65	0,023	
5201,0		ilc	0,023	0,20	628	36	0,008	23	13	64	0,040	
5217,0		wap	0,074	0,90	582	45	0,033	22	23	55	0,037	
5225,4		wap	0,069	0,70	604	56	0,039	40	16	44	0,056	
5235,0		wap	0,028	0,40	624	27	0,008	6	21	73	0,020	
5242,5		wap	0,046	0,30	584	62	0,029	26	36	38	0,072	
5251,5		wap	0,010	0,10	668	23	0,002	10	13	77	0,020	
5260,0		wap	0,078	0,20	666	72	0,056	54	18	28	0,280	
5262,5		wap	0,035	0,20	626	49	0,017	35	14	51	0,350	
5269,0		wap	0,024	0,20	672	34	0,008	13	21	66	0,040	
5277,0		wap	0,169	0,10	682	29	0,049	22	7	71	0,490	
5286,0		wap	0,033	0,20	650	51	0,017	13	38	49	0,085	
5300,0		wap	0,071	0,30	648	65	0,046	48	17	35	0,153	
5310,0		wap	0,031	0,50	638	42	0,013	20	22	58	0,026	
5327,0		wap	0,042	0,20	630	59	0,025	36	23	41	0,125	
5334,5		D ₂	psc	0,207	0,40	666	80	0,166	65	15	20	0,415
5337,3			psc	0,200	0,50	658	72	0,144	62	10	28	0,288
5341,0			wap	0,390	0,20	662	32	0,125	13	19	68	0,625
5354,0			wap	0,015	0,01	696	42	0,006	25	17	58	0,600

Stratygrafia: P – perm, D₃ – dewon górny

Litologia: psc – piaskowce, mlc – mułowce, ilc – ilowce, wap – wapienie

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

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

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

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

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

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

Zawartość żywic i asfaltenów [%] – 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: P – Permian, D₃ – Upper Devonian

Lithology: psc – sandstone, mlc – mudstone, ilc – claystone, wap – limestone

Zawartość bituminów [%] – bitumen content [%]

Zawartość C org. [%] – Corg. content [%]

Zawartość węglowodorów w bituminach [%] – hydrocarbon content % in bitumens

Zawartość węglowodorów w skale [%] – hydrocarbon content % in rock

Zawartość węglowodorów nasyconych [%] – saturated hydrocarbons contents % in hydrocarbons

Zawartość węglowodorów aromatycznych [%] – aromatic hydrocarbons contents % in hydrocarbons

Zawartość żywic i asfaltenów [%] – resin and asphaltene content %

Współczynnik migracji – migration index

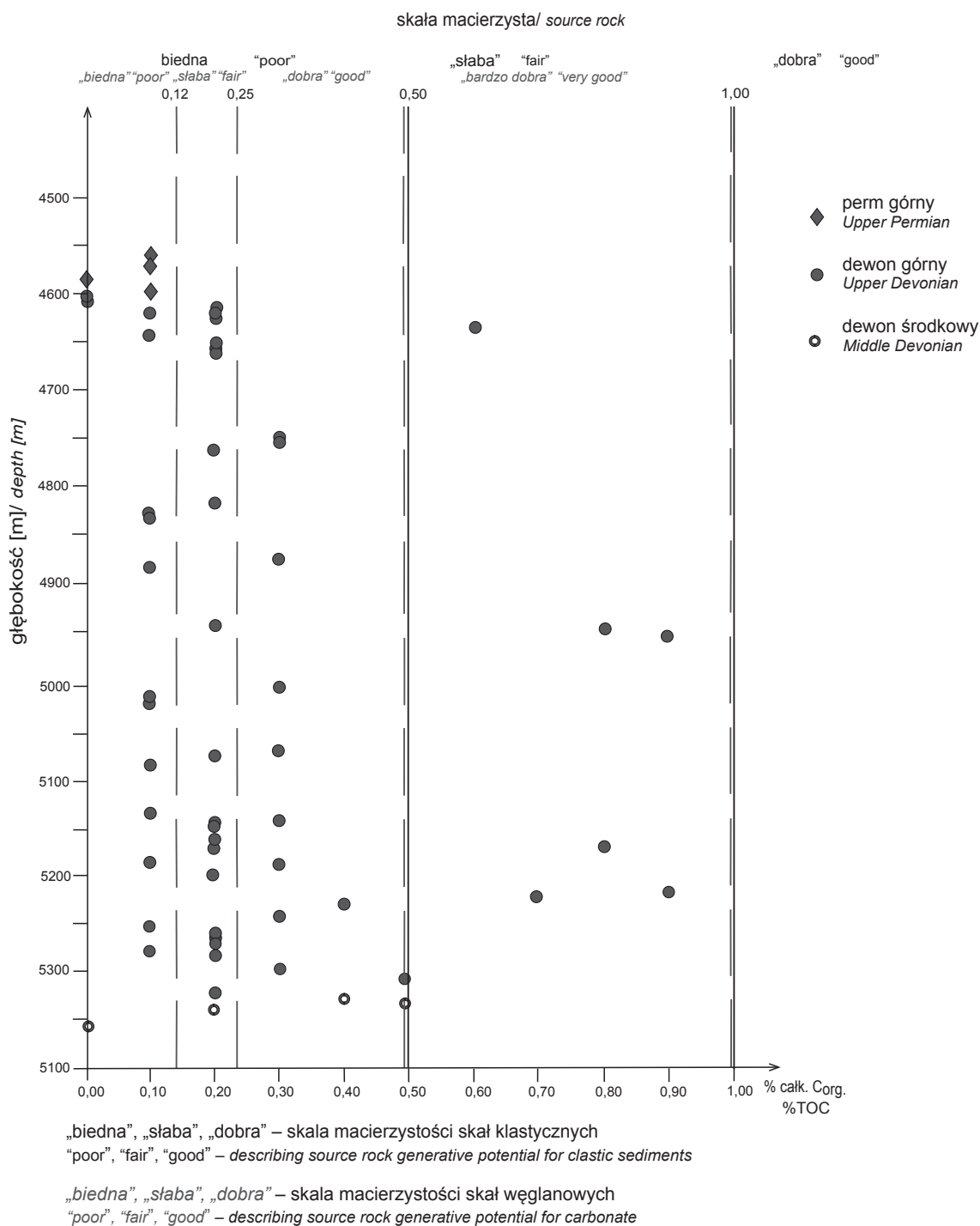


Fig. 23. Zawartość procentowa węgla organicznego w utworach paleozoiku i mezozoiku w zależności od głębokości; ocena macierzystości skał wg Petersa (1986)

TOC [%] content in the Paleozoic deposits versus depth;
 assessment of source rocks quality after Peters (1986)

do 0,90% Corg. (tab. 11, fig. 23). Kompleks ten może być uznany za „ubogie” lub „słabe” skały macierzyste do generowania węglowodorów w partiach utworów klastycznych i „ubogie”, „słabe”, ale w pewnych interwałach „dobre” skały macierzyste dla kompleksu utworów węglanowych (Peters, 1986) (fig. 23). Ilość bituminów wydzielona z tych

utworów jest bardzo zróżnicowana – waha się od 0,002 do 0,169% (tab. 11). Ogólnie ilość bituminów nie jest duża (ok. 0,030%), ale w stropowych partiach zawartość składników jest mniejsza. W kompleksie wapieni występują natomiast interwały głębokości z dużą ilością bituminów i podwyższoną ilością węgla organicznego. Udział węglowodorów

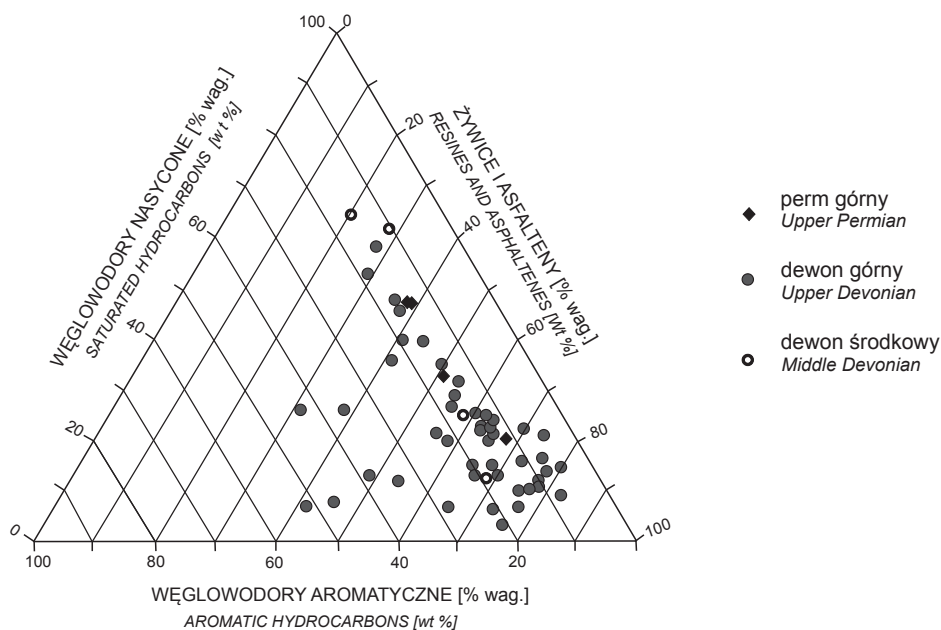


Fig. 24. Diagram trójkątny składu grupowego bituminów z utworów paleozoiku

Triangular diagram showing proportions of the fractions of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and asphaltenes or resins in bitumen extracted from the Paleozoic deposits

w bituminach jest zróżnicowany – od 17 do 73% (tab. 11). W bituminach występujących w dużych ilościach również udział węglowodorów jest zróżnicowany w obrębie konkretnych interwałów głębokości. W składzie węglowodorów zazwyczaj dominują węglowodory nasycone nad węglowodarami aromatycznymi.

Wartość współczynnika migracji dla bituminów występujących w tych utworach jest zróżnicowana, ale w większości przypadków jest bardzo duża, co sugeruje, że bituminy występujące w utworach dewonu górnego są epigenetyczne z osadem (Gondek, 1980).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego w górnodewońskim kompleksie skalnym zmienia się przemienicznie, co wskazuje, że warunki sedimentacji zmieniały się od słabo redukcyjnych do słabo utleniających (tab. 11; wartość graniczna 676 mV).

Zawartość węgla organicznego w utworach permu jest mała (tab. 11, fig. 23), są one „ubogimi” skałami macierzystymi d0 generowania węglowodorów (fig. 23). W utworach tych ilość bituminów jest niewielka – od 0,003 do 0,006% (tab. 11). Udział węglowodorów w bituminach jest zróżnicowany (od 32 do 62%), tak samo jak udział żywicy i asfaltenu (tab. 11). W składzie węglowodorów ilościowo przeważają węglowodory nasycone nad aromatycznymi (fig. 24). Bituminy mają różny współczynnik migracji, co pozwala sądzić, że część składników labilnych w tych utworach jest epigenetyczna z osadem, ale występują też związki syngenetyczne (Gondek, 1980) (tab. 11).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego jest wysoka, co wskazuje na powstanie tych utworów w środowisku utleniającym (tab. 11).

ŚRODOWISKO DEPOZYCJI MATERII ORGANICZNEJ, JEJ TYP GENETYCZNY I STOPIEŃ DOJRZAŁOŚCI

Analiza n-alkanów wykazała, że materia organiczna występująca w utworach dewonu górnego w makroobjawach ma zróżnicowany skład. W n-alkanach w ropie naftowej z głębokości 5251,0 m jest obecna duża ilość n-alkanów C_{17} i C_{23} , co sugeruje powstanie materii organicznej z rozpadu alg (Tissot, Welte, 1978). Występujące związki są na różnym stopniu dojrzałości, przypuszczalnie w utworach współwystępuje materia organiczna syngene-

tyczna i dobrze przeobrażone bituminy, które są epigenetyczne (fig. 25).

W makroobjawach z głębokości 5229,0 m stwierdzono n-alkany o parzystej liczbie węgli (C_{18} , C_{22}), jak również dużo jest związków zawierających 23 węgle w łańcuchu. Na tej podstawie można sądzić, że materiałem wyjściowym były bakterie i w mniejszej ilości algi (Maliński, Witkowski, 1988), a stopień ich przeobrażenia jest różny (fig. 25).

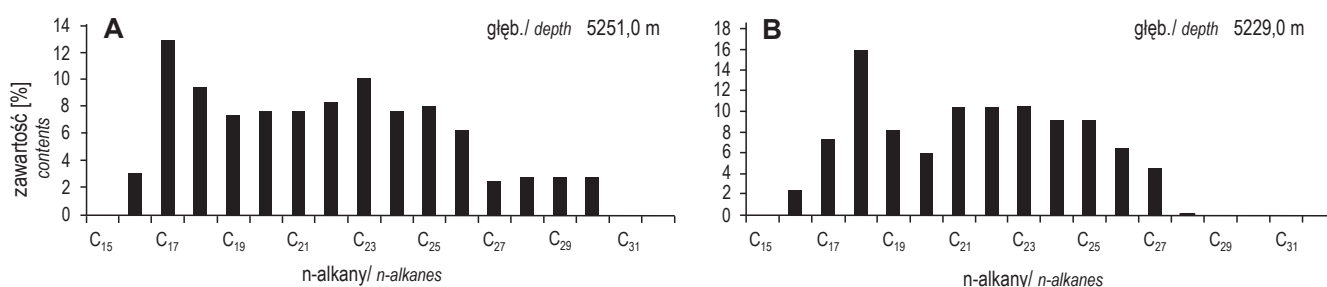


Fig. 25. Dystrybucja n-alkanów w utworach dewonu górnego

Distribution of n-alkanes in Devonian deposits

PODSUMOWANIE

Podsumowując przedstawione wyniki badań geochemicznych, należy stwierdzić, że w otworze Unisław IG 1 w całym profilu pionowym jedynie niektóre interwały węglanowych utworów dewonu górnego można uznać za „dobre” skały macierzyste do generowania węglowodorów. Utwory klastyczne dewonu i utwory permu są „ubogimi” skałami macierzystymi. Ilość bituminów występujących w utworach dewonu środkowego jest duża, ale po uwzględ-

nieniu małej zawartości węgla organicznego w tych utworach należy stwierdzić, że mają one charakter epigenetycznych z osadem. Ilość bituminów w utworach dewonu górnego jest bardzo zróżnicowana. Choć ogólnie jest nieduża, to w dolnej i centralnej części profilu, punktowo lub w niewielkich przedziałach głębokości ilość bituminów jest duża. Są one epigenetyczne z osadem.

Marcin JANAS

BADANIA GEOCHEMICZNE MATERII ORGANICZNEJ METODĄ ROCK-EVAL

WSTĘP

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

1992; McCarthy i in., 2011). Zalety i udoskonalenia najnowszej wersji aparatu Rock-Eval 6, wykorzystywanego w pracowni geochemii PIG-PIB, przedstawiono m.in. w pracach Lafargue’a i in. (1998) oraz Behara i in. (2001). Analiza pirolityczna R-E dostarcza parametry i wskaźniki pozwalające na określenie m.in. typu kerogenu zawartego w skałach, stopnia dojrzałości termicznej materii organicznej oraz potencjału węglowodorowego (tab. 12, 13).

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Do badań pirolitycznych aparatem Rock-Eval 6 z profilu otworu Unisław IG 1 pobrano 64 próbki geologiczne z przedziału głębokości 4617,7–5352,1 m. Próbkę stanowiły fragmenty rdzenia wiertniczego z kolekcji prof. dr hab. Hanny Matyi (PIG-PIB) i reprezentowały wapienie, dolomity, margle, mułowce, iłowce i piaskowce dewonu górne-

go (famenu i franu; formacja człuchowska i formacja koczalska) oraz dewonu środkowego (żywetu; formacja wyszeborska). Przed wykonaniem analiz próbki przemyto wodą, wysuszono, a następnie skruszono do odpowiedniej frakcji (<0,2 mm). Waga każdej przebadanej próbki wynosiła od 40 do 60 mg.

Tabela 12

Parametry i wskaźniki dostarczane przez analizę pirolityczną Rock-Eval 6
Parameters and indicators delivered by Rock-Eval 6 analysis

Mierzone parametry Measured parameters	Jednostka Unit	Nazwa Name
S1	mgHC/g skały	wolne węglowodory
S2	mgHC/g skały	rezydualny potencjał generacyjny
S3	mgCO ₂ /g skały	CO ₂ powiązany z materią organiczną
T _{max}	°C	T _{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów
HI	mg HC/g TOC	wskaźnik wodorowy
OI	mg CO ₂ /g TOC	wskaźnik tlenowy
PI		wskaźnik generowania
TOC	% wag.	całkowita zawartość węgla organicznego
RC	% wag.	węgiel organiczny rezydualny
PC	% wag.	węgiel organiczny podatny na proces pirolizy
MinC	% wag.	węgiel mineralny

Tabela 13

Wskaźniki obliczone na podstawie parametrów pomierzonych podczas analizy pirolitycznej Rock-Eval 6
Indicators based on parameters measured during Rock-Eval 6 analysis

Obliczone wskaźniki Calculated indicators	Jednostka Unit	Wzór Formuła	Nazwa Name
T _{max}	°C	TpS2-ΔT _{max}	T _{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów
PI		S1/(S1+S2)	wskaźnik generowania
PC	% wag.	(S1+S2)*0,083+(S3*12/440)+(S3CO+1/2*S3'CO)*12/280	węgiel organiczny podatny na proces pirolizy
RC CO	% wag.	(S4CO*12/280)	węgiel organiczny rezydualny (CO)
RC CO2	% wag.	(S4CO ₂ *12/440)	węgiel organiczny rezydualny (CO ₂)
RC	% wag.	RC CO+RC CO2	węgiel organiczny rezydualny
TOC	% wag.	PC+RC	całkowita zawartość węgla organicznego
HI	mg HC/g TOC	(S2*100)/TOC	wskaźnik wodorowy
OI	mg CO ₂ /g TOC	(S3*100)/TOC	wskaźnik tlenowy
OI CO	mg CO/g TOC	(S3CO*100)/TOC	indeks tlenowy (CO)
pyroMinC	% wag.	(S3'*12/440)+(S3'CO/2)*(12/280)	zawartość węgla mineralnego pirolitycznego
oxiMinC	% wag.	(S5*12/440)	zawartość węgla mineralnego oksydacyjnego
MinC	% wag.	pyroMINC+oxiMINC	węgiel mineralny

S1 – zawartość wolnych węglowodorów obecnych w próbce skalnej, uwolnionych w trakcie pirolizy w temperaturze 300°C; S2 – zawartość węglowodorów powstałych podczas pierwotnego krakingu kerogenu w temperaturze od 300 do 650°C; S3 – zawartość CO₂ z destrukcji materii organicznej; T_{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów w wyniku krakingu kerogenu w trakcie pirolizy; HI – wskaźnik wodorowy liczony ze wzoru: (S2*100) / TOC; OI – wskaźnik tlenowy liczony ze wzoru: (S3*100) / TOC; PI – wskaźnik produktywności liczony ze wzoru: S1 / (S1 + S2); TOC – całkowita zawartość węgla organicznego liczona ze wzoru: PC + RC; n.w. – oznaczenie T_{max} niewiarygodne

S1 – content of free hydrocarbons released during pyrolysis at 300°C; 2 – content of hydrocarbons released during primary cracking of kerogen at temperature between 300 and 650°C; 3 – CO₂ content released from organic matter; T_{max} – temperature of maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen during pyrolysis; HI – hydrogen index calculated from the formula as above; OI – oxygen index calculated from the formula as above; PI – production index calculated from the formula as above; TOC – total organic carbon content calculated from the formula as above; n.w. – T_{max} value not reliable

INTERPRETACJA WYNIKÓW

64 nowe wyniki R-E zestawiono z 20 archiwalnymi wynikami R-E (Raczyńska, 1983, zał. 10) oraz objawami węglowodorów stwierdzonymi w otworze wiertniczym i na rdzeniu wiertniczym (Raczyńska, 1983, zał. 10). Interpretacja wyników objęła określenie typu kerogenu zawartego w skałach, dojrzałości termicznej materii organicznej oraz macierzystości i potencjału węglowodorowego skał dewonu. Spośród 84 wyników wydzielono trzy grupy odpowiadające skałom famenu (formacja człuchowska), franu (formacja koczańska) i żywetu (formacja wyszeborska). Wyniki badań zestawiono w tabeli 14.

Potencjał węglowodorowy

Wskaźnik TOC jest jednym z podstawowych wskaźników określających jakość skały macierzystej. Uznaje się, że skała macierzysta zdolna do generowania węglowodorów o znaczeniu ekonomicznym musi zawierać co najmniej 0,5% wag. węgla organicznego (Peters, Cassa, 1994) lub co najmniej 0,3% wag. węgla organicznego w przypadku skał węglanowych (Kotarba i in., 2003; tab. 15). Warunek wysokiej wartości TOC nie jest wystarczający do wytypowania efektywnej skały macierzystej. Ważne jest, żeby wysoka zawartość TOC korelowała się z wysoką wartością parametru S₂, określającego potencjał generacyjny oraz wskaźnika HI (tab. 15), stanowiącego pośredni wyznacznik ilości wodoru związanego z materią organiczną (Dembicki, 2009). Ograniczeniem stosowania tej klasyfikacji (tab. 14) może być zaawansowany stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej, zaniżający wyniki TOC, S₂ oraz HI (ma to miejsce, gdy znaczna część węglowodorów została już wygenerowana i skutkuje niższymi, niż przed przeobrażeniem, wartościami parametrów (Dembicki, 2009).

Typ kerogenu

Kerogen jest określany mianem prekursora węglowodorów i jest ściślej definiowany jako ta część materii organicznej rozproszonej w skałach osadowych, która nie rozpuszcza się w powszechnie używanych rozpuszczalnikach organicznych (Durand, 1980). Ze względu na odmienny rodzaj organicznego materiału źródłowego oraz jego środowiska depozycji wyróżnia się cztery typy kerogenu: ropotwórczy kerogen typu I, ropo- i gazotwórczy kerogen typu II, gazotwórczy kerogen typu III oraz inertny kerogen typu IV (tab. 16).

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

Dojrzałość termiczna

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

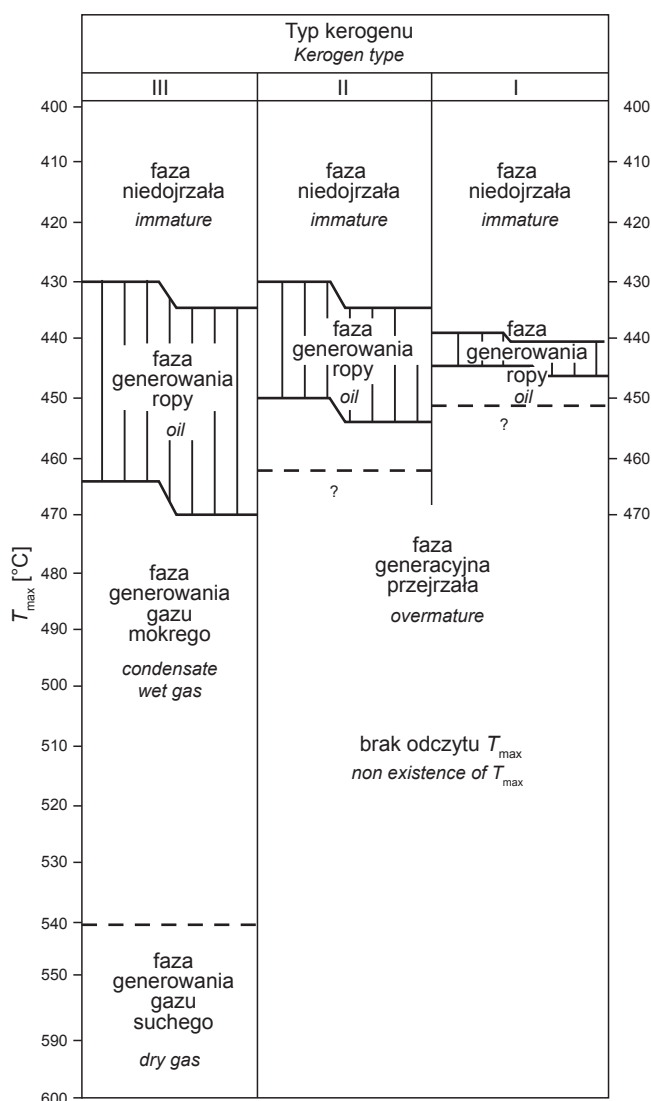


Fig. 26. Zastosowanie wskaźnika T_{max} w celu wytypowania głównych stref generowania ropy i gazu wg Espitalié'go (1986)

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

Tabela 14

Zestawienie wartości parametrów i wskaźników geochemicznych interpretowanych próbek

List of the geochemical parameters and indicators of interpreted samples

Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Głębokość Depth	S1 [mgHC/gSkaly]	S2	S3 [mgCO ₂ / gSkaly]	T _{max} [°C]	HI [mgHC/ gTOC]	OI [mgCO ₂ / gTOC]	PI [mgHC/ gSkaly]	TOC	RC [% wag.]	PC	MinC [%]	
														S5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Dewon	famen	margiel dolomityczny	4617,7	0,11	0,30	0,46	443	143	213	0,27	0,21	0,17	0,05	5,81
Dewon	famen	wapień mikrytowy	4639,0	0,49	1,49	0,28	448	244	45	0,25	0,61	0,45	0,16	-
Dewon	famen	dolomit, ilowiec	4653,0	0,12	0,40	0,47	432	141	169	0,24	0,28	0,22	0,06	2,17
Dewon	famen	wapień	4664,0	0,16	0,11	0,27	441	55	135	0,62	0,20	0,18	0,02	-
Dewon	famen	mulowiec	4748,0	0,17	0,13	0,3	445	52	120	0,57	0,25	0,23	0,02	-
Dewon	famen	ilowiec wapiasty, szary	4783,1	0,14	0,56	0,72	439	223	286	0,20	0,25	0,17	0,09	4,16
Dewon	famen	wapień	4820,0	0,14	0,17	0,12	449	80	57	0,47	0,21	0,19	0,02	-
Dewon	famen	ilowiec wapiasto- dolomityczny	4834,1	0,07	0,49	0,20	441	133	54	0,13	0,37	0,31	0,06	3,85
Dewon	famen	wapień i margiel ilasty	4877,0	0,08	0,02	0,06	n.w.	50	150	0,80	0,04	0,04	0	-
Dewon	famen	margiel i wapień gruzłowy	4942,0	0,06	0	0,06	n.w.	0	150	1	0,04	0,04	0	-
Dewon	famen	wapień ilasty	4942,7	0,12	0,40	0,48	443	113	135	0,23	0,36	0,30	0,06	3,43
Dewon	famen	mulowiec	4952,0	0,57	0,93	0,05	450	160	8	0,38	0,58	0,46	0,12	-
Dewon	fran	dolomit, ilowiec	5000,0	0,16	0,15	0,12	436	65	52	0,53	0,23	0,21	0,02	-
Dewon	fran	wapień mikrytowy, ilasty	5006,8	0,15	0,69	0,48	434	336	233	0,18	0,20	0,12	0,09	11,01
Dewon	fran	wapień mikrytowy, ilasty	5011,0	0,03	0,13	0,14	443	352	399	0,18	0,04	0,02	0,02	11,65
Dewon	fran	dolomit, ilowiec	5017,9	0,14	0,09	0,01	n.w.	47	5	0,64	0,19	0,18	0,01	-
Dewon	fran	dolomit, ilowiec	5065,0	0,14	0,03	0,06	n.w.	42	85	0,87	0,07	0,06	0,01	-
Dewon	fran	wapień drobnokrystalny, organogeniczny	5067,5	0,08	0,12	0,14	463	71	81	0,40	0,17	0,15	0,02	11,23
Dewon	fran	wapień drobnokrystalny, organogeniczny	5071,0	1,53	1,77	0,40	461	90	20	0,46	1,96	1,67	0,29	8,03
Dewon	fran	wapień drobnokrystalny, organogeniczny	5075,3	0,02	0,08	0,09	444	100	112	0,18	0,08	0,07	0,01	11,42
Dewon	fran	dolomit, ilowiec	5080,5	0,15	0	0,23	n.w.	0	383	1	0,06	0,05	0,01	-

Tabela 14 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Dewon	fran	mulowiec	5131,0	0,24	0,09	0,32	n.w.	47	168	0,75	0,19	0,17	0,02	–
Dewon	fran	iłowiec wapnisty	5138,5	0,45	0,71	0,48	n.w.	272	184	0,39	0,26	0,15	0,11	5,69
Dewon	fran	iłowiec wapnisty	5145,0	0,16	0,27	0,42	446	164	259	0,38	0,16	0,11	0,05	2,16
Dewon	fran	iłowiec wapnisty	5145,8	0,08	0,27	0,18	437	116	77	0,23	0,23	0,19	0,04	1,57
Dewon	fran	iłowiec wapnisty	5146,5	0,12	0,50	0,3	438	139	85	0,20	0,36	0,29	0,07	0,61
Dewon	fran	iłowiec wapnisty	5162,6	0,68	2,65	0,35	446	193	26	0,20	1,37	1,08	0,29	9,99
Dewon	fran	iłowiec wapnisty	5166,0	0,43	1,33	0,10	459	116	9	0,24	1,15	1	0,15	9,94
Dewon	fran	dolomit, iłowiec wapnisty	5167,0	0,12	0,19	0,07	453	70	25	0,40	0,27	0,25	0,02	–
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5171,4	0,46	0,88	0,27	455	126	39	0,34	0,7	0,58	0,12	9,88
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5191,0	0,06	0,33	0,20	439	196	118	0,14	0,17	0,13	0,04	11,91
Dewon	fran	iłowiec	5201,0	0,29	0,59	0,09	436	163	25	0,33	0,36	0,29	0,07	–
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5203,2	0,06	0,20	0,19	447	89	86	0,23	0,22	0,20	0,03	0,15
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5203,5	0,06	0,12	0,08	440	82	53	0,33	0,15	0,13	0,02	10,93
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5204,4	0,48	1,51	0,26	451	151	26	0,24	1	0,82	0,17	11,41
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5206,7	0,07	0,17	0,08	449	96	47	0,29	0,18	0,15	0,02	12,19
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5211,9	0,05	0,19	0,27	441	69	97	0,2	0,28	0,25	0,03	2,12
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5212,5	0,03	0,09	0,19	433	52	104	0,26	0,18	0,16	0,02	4,69
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5220,8	0,35	0,84	0,10	460	138	17	0,29	0,61	0,51	0,11	10,42
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5222,5	0,03	0,12	0,16	459	99	129	0,22	0,12	0,100	0,02	11,78
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5223,6	1,16	2,64	0,27	454	135	14	0,31	1,95	1,62	0,34	6,69
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5225,5	1,34	4,64	0,20	455	172	7	0,22	2,69	2,19	0,50	7,36

Tabela 14 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5228,7	0,37	0,75	0,22	453	142	41	0,33	0,53	0,43	0,10	10,88
Dewon	fran	dolomit	5229,5	0,06	0	0,02	n.w.	0	20	1	0,10	0,10	0	-
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5231,5	1,05	2,17	0,73	448	107	36	0,33	2,02	1,73	0,30	5,75
Dewon	fran	wapień drobnoziarnisty, miejscami przepelniony koralowcami	5235,0	0,10	0,26	0,39	444	84	125	0,29	0,31	0,27	0,04	6,45
Dewon	fran	wapień drobnoziarnisty, miejscami przepelniony koralowcami	5236,5	0,86	2,34	0,47	444	136	27	0,27	1,72	1,43	0,29	6,68
Dewon	fran	wapień drobnoziarnisty, miejscami przepelniony koralowcami	5238,9	0,16	0,79	0,17	460	88	18	0,17	0,90	0,81	0,09	6,86
Dewon	fran	wapień drobnoziarnisty, miejscami przepelniony koralowcami	5240,3	0,19	1,05	0,18	446	151	26	0,16	0,69	0,58	0,11	2,54
Dewon	fran	wapień drobnoziarnisty, miejscami przepelniony koralowcami	5240,6	0,10	0,15	0,07	445	124	59	0,41	0,12	0,09	0,02	11,46
Dewon	fran	mulowiec	5245,0	0,05	0,08	0,01	n.w.	80	10	0,42	0,10	0,09	0,01	-
Dewon	fran	margiel	5245,9	0,25	0,27	0,08	446	173	53	0,48	0,16	0,11	0,05	0,94
Dewon	fran	margiel	5246,2	0,06	0,22	0,20	447	98	89	0,21	0,22	0,19	0,03	1,13
Dewon	fran	margiel	5251,1	0,35	0,43	0,12	n.w.	240	65	0,45	0,18	0,11	0,07	0,99
Dewon	fran	margiel	5251,5	0,10	0,19	0,23	n.w.	169	203	0,35	0,11	0,08	0,03	0,38
Dewon	fran	margiel	5252,1	0,16	0,77	0,23	454	89	27	0,18	0,86	0,78	0,09	2,79
Dewon	fran	margiel	5252,4	0,03	0,12	0,18	445	112	165	0,20	0,11	0,09	0,02	0,51
Dewon	fran	margiel	5255,1	0,09	0,41	0,17	452	73	30	0,19	0,56	0,51	0,05	3,09
Dewon	fran	margiel	5259,5	1,48	0,96	0,09	457	204	20	0,61	0,47	0,26	0,21	10,84
Dewon	fran	ilowiec, przewarstwienie piaskowca drobnoziarnistego	5277,0	0,22	0,54	0,11	460	116	23	0,29	0,47	0,4	0,07	11,85

Tabela 14 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Dewon	fran	iłowiec, przewarstwienia piaskowca drobnoziarnistego	5283,0	0,45	0,77	0,25	443	148	47	0,37	0,52	0,41	0,11	9,33
Dewon	fran	wapień z koralowcami	5283,6	0,21	0,26	0,06	n.w.	70	16	0,46	0,37	0,34	0,03	–
Dewon	fran	mulowiec, piaskowiec	5284,0	0,34	0,60	0,26	n.w.	184	79	0,36	0,33	0,24	0,09	11,22
Dewon	fran	mulowiec, piaskowiec	5286,0	0,10	0,20	0,17	442	109	92	0,33	0,19	0,16	0,03	0,67
Dewon	fran	wapień z koralowcami	5302,2	0,02	0,05	0,11	n.w.	171	368	0,3	0,03	0,02	0,01	11,21
Dewon	fran	wapień z koralowcami	5303,2	0,05	0,10	0,17	n.w.	114	192	0,34	0,09	0,07	0,02	10,2
Dewon	fran	wapień z koralowcami	5307,5	0,41	1,18	0,22	458	82	15	0,26	1,45	1,3	0,14	4,49
Dewon	fran	wapień z koralowcami	5309,0	0,06	0,12	0,02	n.w.	92	15	0,33	0,13	0,12	0,01	–
Dewon	fran	iłowiec, przewarstwienia piaskowca drobnoziarnistego	5310,0	0,21	0,38	0,34	445	81	74	0,35	0,46	0,40	0,06	6,63
Dewon	fran	iłowiec, przewarstwienia piaskowca drobnoziarnistego	5311,1	0,05	0,17	0,12	456	101	68	0,23	0,17	0,15	0,02	0,66
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny, twardy	5315,8	0,25	0,44	0,25	449	80	45	0,36	0,56	0,49	0,06	5,84
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny, twardy	5316,6	1,35	7,39	0,50	453	142	10	0,15	5,20	4,46	0,74	6,36
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny, twardy	5319,8	0,22	0,67	0,29	453	71	31	0,25	0,95	0,86	0,08	6,70
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny, twardy	5320,0	0,22	0,92	0,19	457	107	23	0,19	0,85	0,75	0,10	11,32
Dewon	fran	piaskowiec, iłowiec	5322,4	0,36	1,63	0,18	458	118	13	0,18	1,38	1,21	0,17	11,14
Dewon	fran	wapień drobnokrystaliczny	5326,6	0,09	0,19	0,09	447	116	56	0,32	0,17	0,14	0,03	11,92
Dewon	fran	piaskowiec drobnoziarnisty, wapień	5327,6	0,44	1,74	0,17	454	93	9	0,20	1,87	1,68	0,19	0,22
Dewon	żywet	piaskowiec	5330,4	0,33	1,48	0,22	454	76	11	0,18	1,96	1,80	0,16	0,60
Dewon	żywet	piaskowiec	5333,5	0,09	0,19	0,26	442	71	98	0,31	0,27	0,24	0,03	6,12
Dewon	żywet	wapień	5334,6	0,10	0,17	0,04	449	48	11	0,38	0,35	0,33	0,02	–
Dewon	żywet	piaskowiec	5335,9	0,69	0,78	0,07	n.w.	247	23	0,47	0,32	0,19	0,12	0,38
Dewon	żywet	piaskowiec	5337,3	2,23	17,04	0,77	445	110	5	0,12	15,44	13,81	1,63	0,37
Dewon	żywet	piaskowiec	5346,2	0,03	0,13	0,13	440	107	103	0,19	0,12	0,11	0,02	0,08
Dewon	żywet	dolomit	5352,1	0,07	0,13	0	n.w.	260	0	0,35	0,05	0,04	0,01	–

Tabela 15

Parametry i wskaźniki określające potencjał węglowodorowy (wg Petersa i in., 2005; Dembickiego, 2009)
Parameters and indicators describing the hydrocarbon potential (after Peters *et al.*, 2005; Dembicki, 2009)

Potencjał węglowodorowy Hydrocarbon potential	Kryterium dla skał łupkowych TOC [% wag.] Criterion for shales TOC [wt. %]	Kryterium dla skał węglanowych TOC [% wag.] Criterion for carbonates TOC [wt. %] *	S2 [mg HC/g skały] S2 [mg HC/g Rock]
Niski	0–0,5	0–0,2	<2
Średni	0,5–1	0,2–0,5	
Wysoki	1,0–2,0	0,5–1	2–5
Bardzo wysoki	2,0–4,0	1–2	5–10
Doskonały	>4	>2	>10

* źródło: [wiki.aapg.org/Total_organic_carbon_\(TOC\)](http://wiki.aapg.org/Total_organic_carbon_(TOC))

Tabela 16

Typy kerogenu (wg Waples, 1985, zmieniona)
Kerogen types (after Waples, 1985, modified)

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

Interpretacja wyników z podziałem na poszczególne wydzielenia stratygraficzne

Skały żywetu (formacja wyszeborska) nie zostały przewiercone. Siedem wyników R-E dla piaskowców i mułowców z interwału głębokości 5330,4–5352,1 m cechuje się następującymi średnimi wartościami parametrów: S1 (mediana – 0,1 mg HC/g skały), S2 (mediana – 0,19 mg HC/g skały), TOC (mediana – 0,32% wag.), PC (mediana – 0,03% wag.) i HI (mediana – 107 mg HC/g TOC). Wartości te są zbyt niskie, żeby uznać przebadane próbki za skały macierzyste. Dojrzałość termiczna materii organicznej rozproszonej w skałach żywetu znajduje się prawdopodobnie w głównej fazie generowania ropy naftowej (T_{max} – 440–454°C, średnio 446°C). Należy zwrócić uwagę na wyniki

dla piaskowca kwarcowego przesyconego ropą naftową lub bituminami z głębokości 5337,3 m. Wartość TOC tej próbki wynosi 15,44% wag., przy wartościach parametrów: S1 (2,23 mg HC/g skały), S2 (17,04 mg HC/g skały) i HI (110 mg HC/g TOC), świadczących o tym, że jest to skała zbiornikowa nasycona bituminami, a nie skała macierzysta o doskonałym potencjale węglowodorowym. Skłania to do zastanowienia się nad podwyższonymi wartościami parametrów S1, S2, TOC i HI w profilach franu i famenu. Możliwe, że podwyższone wartości tych parametrów również wynikają z nasycenia skał epigenetycznymi (migracyjnymi) bituminami, znajdującymi się w przestrzeni porowej skał. W próbkach rdzenia z głębokości 5332,4; 5335,5; 5337,5; 5348; 5351,5 i 5353,6 m stwierdzono ślady ropy naftowej (Raczyńska, 1983), która przy niskiej zawartości

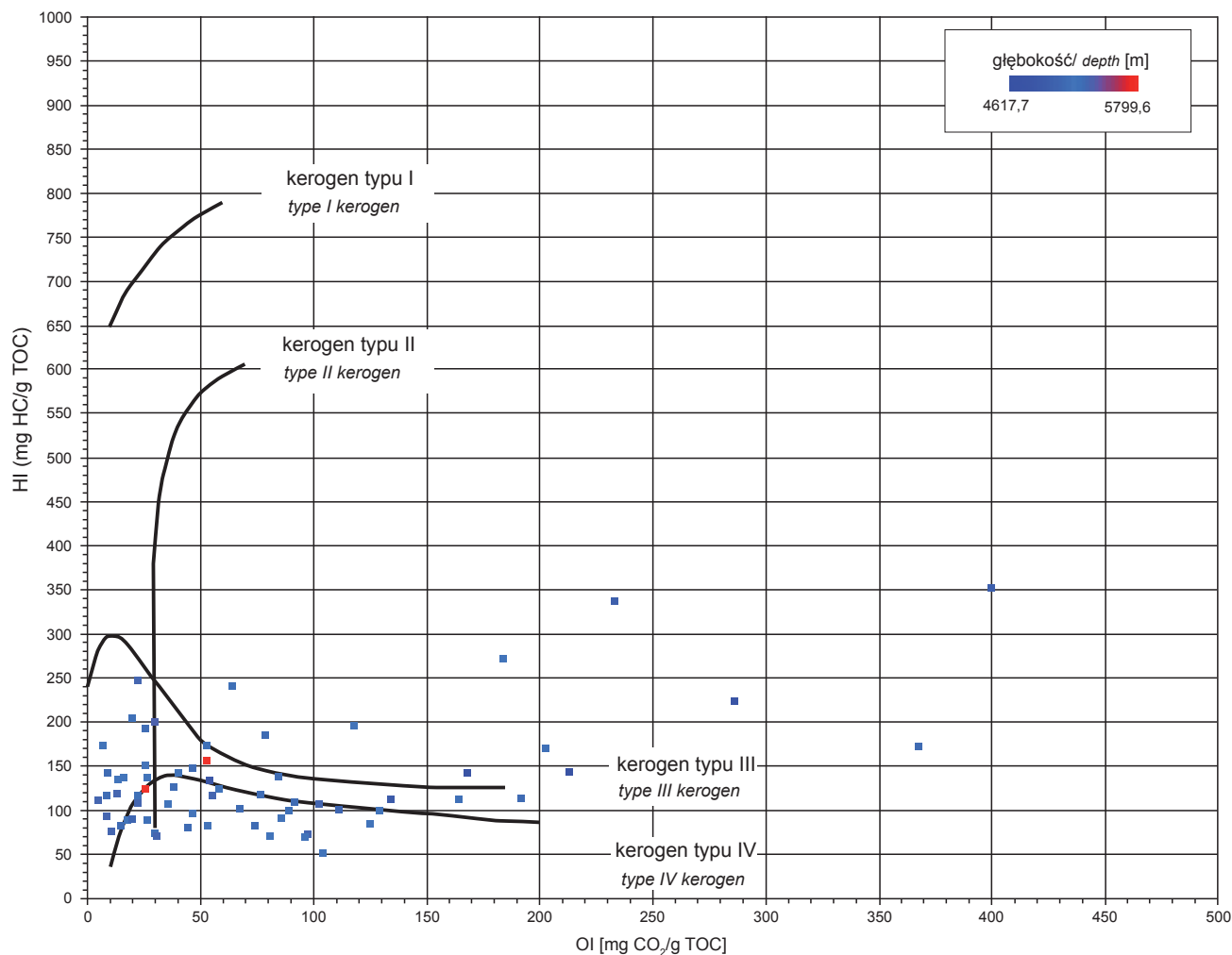


Fig. 27. Diagram zależności wskaźników HI/OI przedstawiający średnie wartości wyników wszystkich interpretowanych wyników. Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitalié'go i in. (1985) (por. tab. 14)

HI – wskaźnik wodorowy, OI – wskaźnik tlenowy

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

Maturity paths of individual kerogen types after Espitalié *et al.* (1985) (see Table 14)

HI – hydrogen index, OI – oxygen index

węgla organicznego w przebadanych próbkach ze zbliżonych głębokości wydaje się być epigenetyczna. Procentowy udział węgla rezydualnego (RC) w całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC = RC + PC) jest na średnim poziomie 85%, co oznacza, że materia organiczna nie wyczerpała jeszcze swojego potencjału generacyjnego. Diagramy HI/OI oraz HI/ T_{max} (fig. 27, 28) wskazują na obecność kerogenu typu III i II w skałach żywetu.

Profil skał **franu** (wapienie, margle i iłowce wapieniste; formacja koczańska) został opróbowany w interwale głębokości 5000–5327,6 m (65 wyników). Zawartości tzw. wolnych węglowodorów są na bardzo niskim poziomie 0,02–1,53 mg HC/g skały (mediana S1 – 0,16 mg HC/g skały), również potencjał generacyjny, wyrażony przez parametr S2, jest niski (0–7,39 mg HC/g skały; mediana – 0,3 mg HC/g skały; tab. 14). Wartości wskaźnika wodorowego (HI)

wynoszą średnio 125 mg HC/g TOC, a wartości wskaźnika TOC wynoszą od 0,03 do 5,2% wag. (mediana – 0,3% wag.), co pozwala uznać skały węglanowe profilu za słabe skały macierzyste (tab. 14). Wartości T_{max} mieszczą się w przedziale od 433 do 463°C (średnio 448°C), co wskazuje, że materia organiczna jest w głównej fazie generowania ropy naftowej lub w początkowej fazie generowania kondensatów i gazu mokrego. Warte zauważenia jest, że w profilu franu stwierdzono wkładki i poziomy skał o podwyższonych wartościach parametrów S1, S2, TOC, PC i HI spełniające kryteria skał macierzystych o średnim, wysokim, a nawet bardzo wysokim potencjale węglowodorowym. Są to wyniki dla próbek z głębokości: 5071; 5162,6; 5166; 5171,4; 5204,4; 5220,8; 5223,6; 5225,5; 5228,7; 5231,5; 5236,5; 5238,9; 5240,3; 5252,1; 5259,5; 5283; 5307,5; 5316,6–5322,4 i 5327,6 m. Jest to istotne, ponieważ w interwale głębokości

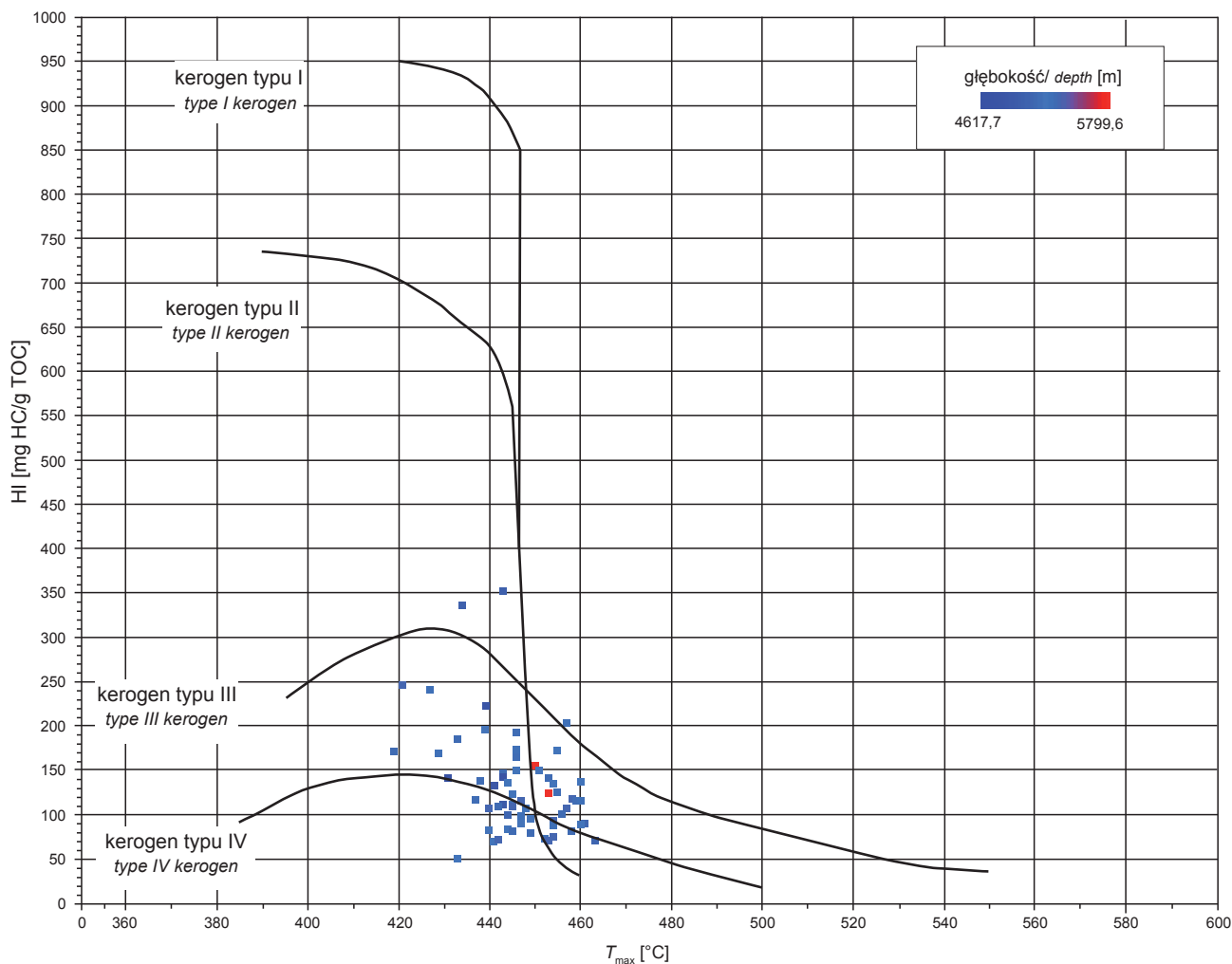


Fig. 28. Diagram zależności HI/T_{max} przedstawiający średnie wartości wyników wszystkich interpretowanych próbek. Linie klasyfikacyjne kerogenu wg Espitalié'go i in. (1985) (por. tab. 14)

HI – wskaźnik wodorowy, T_{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów w wyniku krakingu kerogenu w trakcie pirolizy

HI/T_{max} diagram showing the average results of all interpreted samples. Kerogen classification lines after Espitalié *et al.* (1985) (see Table 14)

HI – hydrogen index, T_{max} – temperature of maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen during pyrolysis

5000–5333 m obserwowano liczne ślady ropy na rdzeniu pod lampą Wooda (fluorescencja ropy naftowej wywołana promieniami UV), a w interwale 5220–5229 m odnotowano zgazowanie płuczki (Raczyńska, 1983). Obecność poziomów macierzystych w profilu franu daje przesłanki, żeby sądzić, że zaobserwowane węglowodory (gaz ziemny, ropa naftowa, bituminy) zakumulowane w skałach dewonu są syngenetyczne (powstały *in situ*), a nie epigenetyczne (tab. 14). Obecność epigenetycznych węglowodorów w przestrzeni porowej skały (np. bituminów) może jednak powodować błąd interpretacji i zawyżać wartości parametrów S1, S2, TOC i HI, dlatego bez wyników badań pozwalających na uzyskanie korelacji genetycznych skała macierzysta–gaz ziemny, ropa naftowa, nie można wykluczyć żadnej z dwóch przedstawionych wyżej hipotez dotyczących pochodzenia węglowodorów. Procentowy udział wę-

gla rezydualnego w całkowitej zawartości węgla organicznego ($TOC = RC + PC$) jest na średnim poziomie 82%, co oznacza, że materia organiczna nie wyczerpała jeszcze swojego potencjału generacyjnego. Podwyższone wartości parametru MinC wskazują na większy udział węglanów w składzie mineralicznym próbki. Diagramy HI/OI oraz HI/T_{max} (fig. 27, 28) wskazują na obecność kerogenu typu III i II w skałach franu.

Próbki skał **famenu** (głównie wapienie, margle i ilowce wapniste; formacja człuchowska) z interwału głębokości 4617,7–4952 m (12 wyników) odznaczają się niską zawartością tzw. wolnych węglowodorów, czyli najlżejszych frakcji ropy naftowej (S1 – 0,06–0,57 mg HC/g skały; średnio – 0,2 mg HC/g skały) oraz niskim potencjałem generacyjnym (S2 – 0–1,49 mg HC/g skały; mediana – 0,35 mg HC/g skały; tab. 14). Wartości wskaźnika TOC od 0,04 do

0,61% wag. (mediana – 0,25% wag.) nie spełniają w większości oznaczeń warunku minimalnej zawartości węgla organicznego dla węglanowych skał macierzystych ($TOC > 0,3\%$ wag.; tab. 16), a niskie wartości parametru S2 oraz niskie wartości parametru HI (50–244 mg HC/g TOC, średnio 127 mg HC/g TOC) przy dojrzałości termicznej odpowiadającej głównej fazie generowania ropy naftowej (mediana $T_{max} = 443^{\circ}C$; rozrzut wartości T_{max} od 432 do $450^{\circ}C$) sugerują, że przebadane próbki nie są skałami macierzystymi. Nie wyklucza to jednak możliwości występowania lepszych poziomów macierzystych w tym szerokim interwale głębokości skał famenu, zwłaszcza dlatego, że na głą-

bokości 4803 m zaobserwowano zgazowanie płuczki i powłokę ropną na płuczce, w interwale głębokości 4772,0–4837,0 m stwierdzono ślady zgazowanej ropy naftowej, a z interwala głębokości 4760,0–4808,0 m uzyskano samoistny, choć nieekonomiczny przypływ ropy naftowej (Raczyńska, 1983), której geneza do dziś nie jest wyjaśniona. Procentowy udział węgla rezydualnego w całkowitej zawartości węgla organicznego ($TOC = RC + PC$) jest na średnim poziomie 85%, co oznacza, że materia organiczna nie wyczerpała jeszcze swojego potencjału generacyjnego. Diagramy HI/OI oraz HI/ T_{max} (fig. 27, 28) wskazują na obecność kerogenu typu III i II w skałach famenu.

PODSUMOWANIE I Dyskusja Wyników

Interpretacja wyników R-E pokazała, że w środkowej i spągowej części profilu skał franu (formacja koczańska) występują skały macierzyste w postaci wkładek i poziomów o miąższości od kilku do kilkunastu i prawdopodobnie więcej metrów. Próbki skał famenu (formacja człuchowska) i żywetu (formacja wyszeborska) nie potwierdziły obecności efektywnych poziomów macierzystych, choć nie można wykluczyć ich występowania, gdyż szeroki interwał głębokości profilu famenu został słabo opróbowany, a skały żywetu nie zostały przewiercone. Diagramy klasyfikacyjne sugerują występowanie mieszanego kerogenu typu III i II w skałach całego profilu dewonu, co jest ogólnie zgodne z wynikami badań petrograficznych materii

organicznej (Grotek, 2018 – ten tom). Charakterystyka petrograficzna materii organicznej potwierdza występowanie zróżnicowanej materii organicznej, składającej się z materiału wityrynitopodobnego (zwityrynityzowane bioklasty, zooklasty; kerogen typu III?), stałych bituminów, asocjacji organiczno-mineralnej (kerogen typu II?) oraz macerałów grupy inertynitu (kerogen typu IV; Grotek, 2018 – ten tom). Wartości temperatury T_{max} wzrastają nieregularnie wraz z głębokością i przyjmują średnie wartości, które lokują materię organiczną skał dewonu w głównej fazie generowania ropy naftowej. Maksymalne wartości temperatury T_{max} sugerują, że materia organiczna franu i żywetu może sięgać początkowej fazy generowania kondensatów i gazu

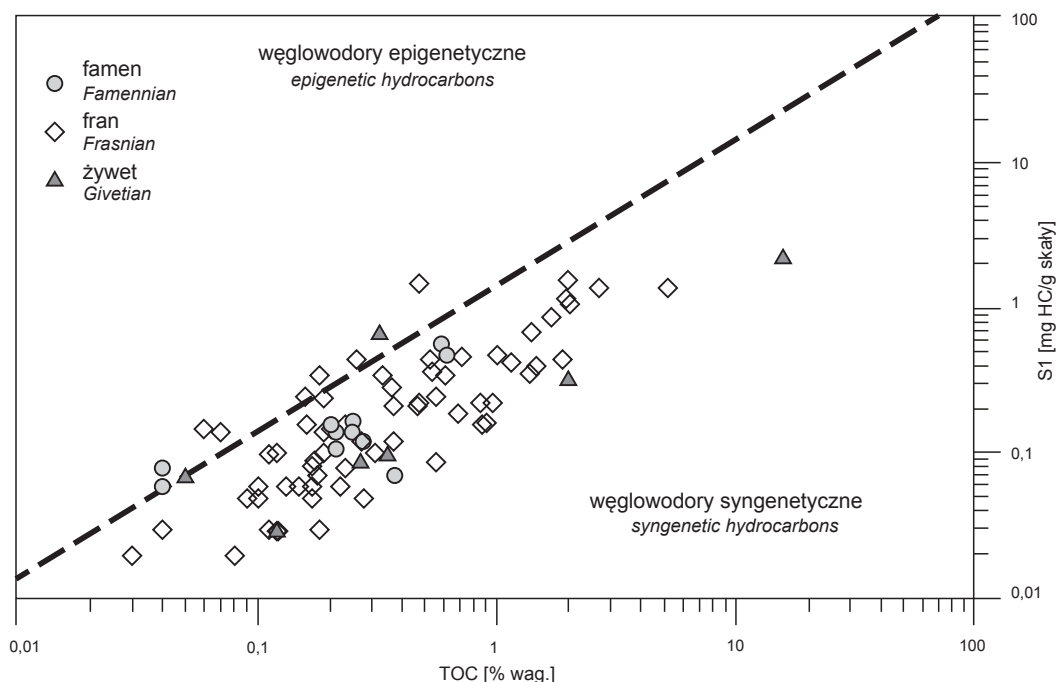


Fig. 29. Diagram zależności S1/TOC rozróżniający węglowodory epigenetyczne od węglodorów syngenetycznych (linia klasyfikacyjna wg Hunta, 1995)

S1/TOC diagram distinguishing epigenetic from syngenetic hydrocarbons (classification line after Hunt, 1995)

mokrego. Sprawą dyskusyjną jest, czy podwyższone parametry określające macierzystość (S1, S2, TOC, HI) wybranych próbek frantu są efektem nasycenia skał epigenetycznymi bituminami (tak jak ma to miejsce w przypadku piaskowca kwarcowego żywetu z głębokości 5337,3 m; [tab. 14](#)), czy też są to bardzo dobre węglanowe skały macierzyste zasilające węglowodarami poziomy zbiornikowe skał dewonu. Na pierwszą możliwość wskazują bimodalne kształty pików S2 oraz wyniki analizy bituminów wykonane przez Klimuszko (2018 – ten tom), która sugeruje współwystępowanie w skałach dewonu górnego syngenetycznej materii organicznej (algi, bakterie) i dobrze przeobrażonych termicznie bituminów, które są według niej epigenetyczne. Problem genezy złóż węglowodorów w utworach dewonu na krawędzi platformy paleozoicznej wydaje się być dotychczas nierozstrzygnięty. Za hipotezą istnienia dewońskiego systemu naftowego przemawiają przesłanki, takie jak: stwierdzone w tym podrozdziale poziomy macierzyste w pobliżu akumulacji węglowodorów, dojrzałość termiczna materii organicznej profilu dewonu odpowiadająca głównej fazie generowania ropy naftowej

(lub początkowa faza generowania kondensatów i gazów mokrych), obecność ropotwórczego kerogenu typu II (Klimuszko, 2018 – ten tom; Grotek, 2018 – ten tom), nie ma tam informacji o obecności kerogenu II czy diagram klasyfikacyjny S1/TOC ([fig. 29](#)), sugerujący, że węglowodory mają charakter syngenetyczny (interpretacja diagramu jest problematyczna ze względu na to, że wieloletnie przechowywanie rdzenia powoduje obniżenie wartości parametru S1). Za hipotezą migracyjnego pochodzenia węglowodorów z głębszego podłoża paleozoicznego (ordowik, sylur) przemawiają z kolei analizy bituminów (Klimuszko, 2018 – ten tom) oraz niepewność co do podwyższonych wartości parametrów S1, S2, HI i TOC poziomów zinterpretowanych jako macierzyste, polegająca na tym, że nie wiadomo, czy nie jest to spowodowane nasyceniem skał węglowodarami epigenetycznymi. W celu wyjaśnienia genezy akumulacji węglowodorów należałoby wykonać szczegółowe badania geochemiczne (np. badania izotopowe, badania R-E sprzężone z chromatografią gazową, czy szczegółowa analiza biomarkerów) w celu uzyskania korelacji genetycznej skała macierzysta–gaz ziemny, ropa naftowa.