# WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

#### **Izabella GROTEK**

# CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA ORAZ DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ ROZPROSZONEJ W PROFILU UTWORÓW STARSZEGO PALEOZOIKU I PERMOMEZOZOIKU

#### WSTĘP

Charakterystykę petrograficzną materii organicznej rozproszonej w profilu osadów starszego paleozoiku oraz permomezozoiku z otworu Malbork IG 1 przeprowadzono na podstawie analizy 24 próbek reprezentujących utwory jury górnej i środkowej, triasu środkowego, permu górnego oraz syluru (landower, wenlok, ludlow, ?przydol), ordowiku (aszgil, karadok dolny–lanwirn górny) i kambru (dolny i środkowy).

Podstawę analityczną pracy stanowią badania mikroskopowe wykonane w świetle odbitym białym oraz we fluorescencji umożliwiającej identyfikację, nierozróżnialnych często w świetle białym, składników maceralnych grupy liptynitu (Teichmüller, 1982). Analizy przeprowadzone zostały na mikroskopie polaryzacyjnym Axioskop firmy Zeiss wyposażonym w przystawkę mikrofotometryczną umożliwiającą pomiar zdolności refleksyjnej materii organicznej.

Pomiary przeprowadzono w imersji, na polerowanych płytkach skał osadowych zawierających materiał witrynitopodobny reprezentowany przez stałe bituminy i zooklasty (osady starszego paleozoiku) oraz macerały witrynitu i huminitu (utwory permomezozoiku). Składniki te charakteryzują się liniowym wzrostem zdolności odbicia światła wraz ze wzrostem stopnia dojrzałości (Stach i in., 1982). Wymagana wielkość ziarn >5  $\mu$ m jest minimalną, niezbędną do uzyskania właściwego wyniku.

Badania wykonano przy użyciu: wzorców ze szkła optycznego o określonej, stałej refleksyjności: 0,595; 0,9207; 1,722%; filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm; olejku imersyjnego o  $n_D = 1,515$  w temp. 20–25°C.

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

Analiza jakościowa macerałów grupy liptynitu została wykonana przy użyciu światła UV. Przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP) (Stach i in., 1982). Uzyskane wyniki zamieszczone zostały w tabeli 9 i 10.

WYNIKI ANALIZ

#### Starszy paleozoik

#### Kambr

Piaskowce i mułowce kambru dolnego przeanalizowane w 7 próbkach, z interwału głębokości 3442,0–3614,0 m, zawierają najczęściej śladową ilość (maks. 0,1%) często nieidentyfikowalnych szczątków organicznych (fitoklasty). Nieco wyższe ich koncentracje (0,2–0,4%) obserwuje się w próbkach z głębokości 3477,0; 3515,0; 3533,0; 3548,0 m (tab. 9; fig. 29H).

Piaszczyste i mułowcowe skały środkowego kambru przebadane w 3 próbkach z głębokości 3290,0; 3376,0 oraz 3425,0 m są generalnie dość ubogie w materię organiczną (0,3–0,5% planimetrowanej powierzchni). Zawierają one nieliczny materiał witrynitopodobny reprezentowany przez fitoklasty, zwitrynityzowane szczątki organiczne (najprawdopodobniej trylobity) oraz pojedyncze, drobne ciała bituminu (fig. 29G).

#### Ordowik

Osady ordowiku przeanalizowane w pojedynczych próbkach mułowców wieku karadok dolny–lanwirn górny oraz aszgil (głęb. 3208,0–3217,0 m) zawierają bardzo ubogi materiał organiczny (0,2–0,3% planimetrowanej powierzchni), w znacznym stopniu spirytyzowany. Reprezentowany jest on najczęściej przez pokruszone szczątki organiczne (zooklasty) oraz nieliczne soczewkowate ciała stałych bituminów (materiał witrynitopodobny) (fig. 29F). Obserwuje się również nieliczne infiltracje bitumiczne fluoryzujące w kolorze brunatnym.

#### Sylur

Osady ilaste **landoweru** przeanalizowano w 1 próbce z głębokości 3181,0 m. Zawierają one liczny materiał organiczny (1,4% planimetrowanej powierzchni próbki) wystę-

#### Tabela 8

#### Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach paleozoiku

Clabeles 44	Start 6	D	Zakres	Liczba	МО	Skład MO			
[m]	Stratygrana	<i>K</i> <sub>O</sub> [%]	pomiarów	pomiar.	MO [%]	WTP [%]	liptynit [%]	inertynit [%]	
2055,0	90 9011	0,80	0,60–0,96	40	0,50	90	10	_	
2133,0	?Spr=?Sld	0,83	0,63–0,97	24	0,10	95	5	_	
2253,0		0,83	0,62–0,95	32	0,20	95	5	-	
2408,0		Ι	0,65–1,00	10	0,10	90	bit.	10	
2548,0	C1.1	0,86	0,70–1,05	53	0,30	95	5	_	
2679,0	Sid	-	0,72–1,04	11	0,10	90	10	_	
2802,0		0,88	0,68–1,05	47	0,60	95	5	-	
2932,0		1,00	0,86–1,18	58	1,10	100	bit.	_	
3053,0		1,02	0,92–1,20	50	0,90	95		5	
3110,0	Sw	1,08	0,91–1,29	67	1,10	90	bit.	10	
3145,0		1,07	0,89–1,37	69	1,20	95		5	
3181,0	Sla	1,12	0,94–1,36	70	1,40	90	bit.	10	
3208,0	Oa	1,15	0,92–1,41	34	0,20	100	bit.	-	
3217,0	Ok	1,18	0,88–1,45	39	0,30	100	bit.	-	
3290,0		1,26	0,90–1,54	32	0,40	100		_	
3376,0	$\epsilon_2$	1,30	1,02–1,53	46	0,30	100	Ι	_	
3425,0		1,34	1,03–1,60	62	0,50	100	śl. bit.	_	
3442,0		Ι	1,18–1,72	10	0,10	100	śl. bit.	-	
3450,0		1,60	1,12–1,86	28	0,20	100	Ι	_	
3477,0		1,63	1,20–1,82	32	0,30	100	I	_	
3515,0	$\epsilon_1$	1,62	1,30–1,74	36	0,30	100	_	_	
3533,0		1,65	1,25–1,81	28	0,20	100	-	-	
3548,0		1,64	1,23–1,90	23	0,30	100	-	-	
3614,0		1,65	1,32–1,89	25	0,20	100	-	-	

Microscopical analysis of the organic matter dispersed in Paleozoic deposits

 $Spr-przydol,\,Sld-ludlow,\,Sw-wenlok,\,Sla-lanwirn,\,Oa-aszgil,\,Ok-karadok \,\,dolny-lanwirn \,\,górny,\,\varepsilon-kambraket (Maradok Maradok Maradok$ 

pujący w postaci drobnych ciał i żyłek bituminu oraz dużych (do 300  $\mu$ m) szczątków graptolitów. Ten materiał witrynitopodobny stanowi 90% całej materii organicznej w skale. Towarzyszy mu niezbyt liczny mikrynit i inertodetrynit oraz nieliczne, fluoryzujące w kolorze brunatnym ciała bitumiczne (fig. 29E).

Utwory **wenloku** zbadane w 3 próbkach, z interwału głębokości 3053,0–3145,0 m zawierają dość liczny materiał organiczny (0,9–1,2% planimetrowanej powierzchni próbki). Jest on, podobnie jak w młodszych partiach syluru, w znacznym stopniu spirytyzowany. Jego głównym składnikiem jest materiał witrynitopodobny (stałe bituminy/bitumin oraz zooklasty) występujący najczęściej w postaci wydłużonych ziaren i okruchów o wielkości 5–40 µm oraz cienkich lamin (fig. 29D). Duże (do 200 µm) fragmenty graptolitów występują jedynie w próbce z głębokości 3145,0 m. Materiał witrynitopodobny stanowi >90%, materii organicznej w skale. Lokalnie jest on silnie rozdrobniony i przemieszany z iłem, stanowiąc asocjację organiczno-mineralną typu bitumicznego. W jej skład wchodzą również wysoko refleksyjne mikrynity i inertodetrynit. Nie zaobserwowano w badanych osadach pierwotnych składników grupy liptynitu. Występują jednak słabo fluoryzujące ciała bitumiczne oraz strzępki alginitu. Ich ilość nie przekracza 10% materii organicznej.

Utwory ilaste syluru (**ludlow** oraz ?**ludlow**-?**przydo**!) przeanalizowano w 8 próbkach, z interwału głębokości 2055– 2931,0 m. Najuboższe w substancję organiczną poziomy występują na głębokości 2133–2679,0 m. Zawierają one najczęściej śladową ilość szczątków organicznych (zooklasty), często prawie całkowicie spirytyzowanych. Nieco wyższą koncen-



Fig. 29. Materia organiczna w profilu utworów starszego paleozoiku

A, B – sylur (?ludlow-?przydol), głęb. 2055,0 m;  $R_O$  – 0,80%, imersja. A – światło białe, B – światło UV. C – sylur (ludlow), głęb. 2931,0 m,  $R_O$  – 1,0%, światło białe, imersja. E – sylur (landower), głęb. 3180,0 m,  $R_O$  – 1,12%, światło białe, imersja. F – ordowik (aszgil), głęb. 3208,0 m,  $R_O$  – 1,15%, światło białe, imersja. G – kambr środkowy, głęb. 3376,0 m,  $R_O$  – 1,30%, światło białe, imersja. H – kambr dolny, głęb. 3548,0 m,  $R_O$  – 1,64%, światło białe, imersja

#### Organic matter in the profile of the older Paleozoic deposits

**A**, **B** – Silurian (?Ludlow–?Pridoli), depth 2055.0 m;  $R_O = 0.80\%$ , immersion; A – white light, B – UV light. **C** – Silurian (Ludlow), depth 2931.0 m,  $R_O = 1.0\%$ , white light, immersion. **D** – Silurian (Wenlock), depth 3053.0 m,  $R_O = 1.0\%$ , white light, immersion. **E** – Silurian (Llandovery), depth 3180.0 m,  $R_O = 1.12\%$ , white light, immersion. **F** – Ordovician (Ashgill), depth 3208.0 m,  $R_O = 1.15\%$ , white light, immersion. **G** – Middle Cambrian, depth 3376.0 m,  $R_O = 1.30\%$ , white light, immersion. **H** – Lower Cambrian, depth 3548.0 m,  $R_O = 1.64\%$ , white light, immersion

### Tabela 9

4 10	*1 1		• •	•				• 1
A no.1170	milzeoglzonowo	motorii	0rg0n107n01	roznroczonoj	337	ntworooh	normomo	70701211
Ананда	IIIIKI USKUIJUWA	marcin		10/01/08/01/01	vv	III WUI ALII	Dermonie	
			OI BOULDER					

	Stratygrafia	<i>P</i>	Zalaras	Liczba			Skład MO			
[m]		<i>R<sub>O</sub></i> [%]	Zakres pomiarów	pomiarów	$R_{O \text{ red}}$	MO	witrynit [%]	inertynit [%]	liptynit [%]	
620,0	J <sub>3</sub>	0,47	0,39–0,58	80	0,73–0,80	1,7	65	20	15	
888,0	J <sub>2</sub>	0,50	0,38–0,61	72	0,70–0,77	1,4	60	20	20	
1058,0	T <sub>2</sub>	0,52	0,44–0,72	76	0,76–0,89	0,4	75	15	10	
1775,0		0,52	0,40–0,67	42	0,77–0,87	0,2	75	15	10	
1998,1	P3	0,53	0,44–0,73	83	0,82–0,88	0,8	70	20	10	
2004,0		0,52	0,42–0,71	65	0,75–0,84	0,3	65	20	15	

Microscopical analysis of the organic matter dispersed in Permian-Mesozoic deposits

tracją materiału organicznego (0,5%) charakteryzują się stropowe partie syluru (głęb. 2056,0 m) zawierające najczęściej materiał witrynitopodobny, w skład którego wchodzą cienkie laminki bituminu oraz większe (do 100 µm) fragmenty zooklastów (graptolity). Najliczniej reprezentowana materia organiczna (0,6–1,1% planimetrowanej powierzchni próbki) związana jest ze spągowymi warstwami ludlowu, z głębokości 2802,0–2932,0 m. Łupki te zawierają liczne, w znacznym stopniu spirytyzowane lub wypełnione pirytem, szczątki organiczne ułożone równolegle. Są to zróżnicowanej wielkości (40–100 µm) fragmenty graptolitów oraz cienkie laminki bituminu. Obserwuje się również nieliczne macerały grupy inertynitu (głównie inertodetrynit) oraz niewielkie ciała alginitu, a także impregnacje bitumiczne fluoryzujące w kolorze żółtopomarańczowym (alginit) i brunatnym (bituminy) (fig. 29A–C).

#### Permomezozoik

Wydzielone w badanych osadach permomezozoiku mikrokomponenty organiczne zbudowane są głównie z 3 podstawowych grup maceralnych (witrynitu, inertynitu i liptynitu (tab. 10).

Utwory węglanowe **permu górnego** (cechsztyn) przeanalizowane w próbkach z głębokości 1775,0–1998,1 oraz 2004,0 m zawierają zmienną ilość materii organicznej (0,2–0,8% planimetrowanej powierzchni próbek). Ubogie w materiał organiczny próbki z głębokości 1775,0 oraz 2003,0 m zawierają pojedyncze, zróżnicowanej wielkości (kilka, kilkadziesiąt µm) ostrokrawędziste okruchy witro- i inertodetrynitu.

W próbce z głębokości 1998,0 m, wyraźnie wzbogaconej w materię organiczną (0,80%), podstawowym składnikiem organicznym jest zżelifikowany materiał witrynitowy występujący wyłącznie w formie bezstrukturalnej oraz ciała bitumiczne charakteryzujące się (podobnie jak witrynit) słabą fluorescencją w kolorze brunatnym. Występują one w formie soczewek i lamin, nadając skale teksturę równoległą (fig. 30G). Składniki te stanowią ponad 70% materii organicznej w skale. Towarzyszą im macerały inertynitu (fuzynit, rzadziej semifuzynit i inertodetrynit) w ilości 15–20% oraz liptynit, reprezentowany głównie przez alginit, liptodetrynit, bituminit. Macerały liptynitu wykazują w świetle UV intensywne barwy fluorescencyjne (żółte, pomarańczowe i brunatne). Ich procentowy udział w budowie materii organicznej mieści się w granicach 10–15%. Powszechnie obserwuje się również impregnacje bitumiczne (fig. 30 H).

Utwory ilaste **triasu środkowego**, z głębokości 1058 m zawierają niezbyt liczny materiał organiczny (0,50% planimetrowanej powierzchni próbki), którego głównym składnikiem są macerały witrynitu typu kolotelinitu oraz witrodetrynit. Stanowią one ponad 75% materii organicznej w skale (fig. 30E, F). Współwystępuje z nimi grupa inertynitu (fuzynit oraz inertodetrynit) w ilości 15%.

W badanych osadach zaznacza się znaczny udział (10%) składników lipidowych reprezentowanych przez liptodetrynit, alginit, sporynit oraz ciała bitumiczne. Fluoryzują one intensywnie w kolorach żółtym oraz pomarańczowobrunatnym

Utwory **jury** przeanalizowano w próbce piaskowców jury środkowej z głębokości 888,0 m oraz próbce górnojurajskich osadów marglistych z głębokości 620,0 m. Zawierają one dość liczny, autogeniczny materiał organiczny stanowiący 1,4–1,8% planimetrowanej powierzchni próbki, którego głównym składnikiem (>60%) jest witrynit, najczęściej bezstrukturalny kolotelinit, rzadziej telinit z zachowaną strukturą komórkową (fig. 30A, C).

Dość licznie występuje inertynit reprezentowany przez fuzynit oraz masywny semifuzynit, stanowią one około 20% materiału organicznego w skale.

Znaczną rolę w budowie jurajskiej materii organicznej odgrywają macerały grupy liptynitu reprezentowane przez spory, pyłki roślinne, nabłonki liści (kutikule), woski oraz algi. Jest to grupa składników charakteryzująca się dość intensywnymi barwami fluorescencyjnymi (żółte, pomarańczowe i brunatne). Stanowią one 15–20% materiału organicznego w osadzie (fig. 30B, D).

W obu analizowanych próbkach obserwuje się niewielką ilość materii organicznej pochodzącej z redepozycji, reprezentowanej najczęściej przez witro- i inertodetrynit.





#### Fig. 30. Materia organiczna w profilu utworów permomezozoiku

A, B – jura górna, głęb. 620,0 m,  $R_O$  – 0,47%, imersja, A – światło białe, B – światło UV. C, D – jura środkowa, głęb. 888,0 m,  $R_O$  – 0,50%, imersja, C – światło białe, D – światło UV; E, F – trias środkowy, głęb. 1058,0 m,  $R_O$  – 0,52%, imersja, E – światło białe, F – światło białe. G, H – perm górny, głęb. 1998,1 m,  $R_O$  – 0,53%, imersja, G – światło białe, H – światło UV

#### Organic matter in the profile of the Permo-Mesozoic deposits

**A**, **B** – Upper Jurassic, depth 620.0 m,  $R_O$  – 0.47%, immersion, A – white light, B – UV light. **C**, **D** – Middle Jurassic, depth 888.0 m,  $R_O$  – 0.50%, immersion, C – white light, D – UV light. **E**, **F** – Middle Triassic, depth 1058.0 m,  $R_O$  – 0.52%, immersion, white light. **G**, **H** – Upper Permian, depth 1998.1 m,  $R_O$  – 0.53%, immersion, G – white light, H – UV light

# DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA

Dojrzałość termiczna analizowanego profilu utworów starszego paleozoiku oraz permomezozoiku, określona została na podstawie pomiaru zdolności refleksyjnej syngenetycznych z osadem składników witrynitopodobnych (starszy paleozoik) oraz macerałów grupy witrynitu (permomezozoik).

Analizując rozkład wyliczonego wskaźnika średniej refleksyjności w profilu pionowym osadów, można stwierdzić wyraźną tendencję wzrostową stopnia przeobrażenia materiału organicznego wraz z głębokością pogrążania osadów, od  $0,47\% R_O$  w utworach jury górnej z głębokości 620,0 m do  $1,64\% R_O$  w osadach kambru dolnego z głębokości 3614,0 m (fig. 31). Dane te wskazują na zmiany dojrzałości termicznej odpowiadające wczesnej fazie generowania ropy naftowej po główną fazę generowania gazów.



Utwory kambru dolnego i środkowego przebadane w 10 próbkach, z interwału głębokości 3290,0–3614,0 m zawierają materię organiczną znajdującą się w głównej fazie generowania gazów przy średniej zdolności refleksyjnej rzędu 1,35– 1,64%  $R_O$  (kambr dolny) oraz 1,26–1,30%  $R_O$  (kambr środkowy). Analizowane składniki witrynitopodobne charakteryzują się wyraźną anizotropią. Różnica pomiędzy wartością minimalną a maksymalną pomierzonego współczynnika  $R_O$  wynosi 0,70% (1,10%  $R_{min}$ –1,80%  $R_{max}$ ). Dane te świadczą o maksymalnych paleotemperaturach diagenezy w granicach 120 –150°C (Bostic, 1973, Gaupp, Batten, 1985).

Utwory ordowiku przeanalizowane w pojedynczych próbkach wieku karadok dolny–lanwirn górny oraz aszgil, z głębokości 3208,0 i 3217,0 m, zawierają materiał organiczny o średniej refleksyjności 1,15–1,17%  $R_O$ . Zaznaczyć należy, że materia organiczna ordowiku charakteryzuje się wyraźną lecz niezbyt silną anizotropią w granicach 1,03%  $R_{min}$ –1,60%  $R_{max}$ . Powyższe dane wskazują na dojrzałość termiczną odpowiadającą możliwości generowania ropy naftowej, gazów ciekłych i kondensatów oraz o maksymalnych paleotemperaturach rzędu 120°C.

Kompleks osadów syluru (landower–?przydol) przeanalizowany w 12 próbkach z głębokości 2055,0–3181,0 m jest wyraźnie słabiej przeobrażony (tab. 9, fig. 31). Średnia wartość współczynnika refleksyjności zmienia się od 0,80  $R_O$  w stropowych partiach syluru (ludlow–?przydol) po 1,0%  $R_O$  w warstwach spągowych ludlowu (głęb. 2931,0 m), wskazując na główną i późną fazę generowania ropy naftowej i maksymalne paleotemperatury diagenezy rzędu 90–100°C.

Głębiej zalegające osady wenloku (głęb. 3053,0–3145,0 m) oraz landoweru (głęb. 3180,0 m) charakteryzują się niewiele wyższą dojrzałością termiczną. Zdolność refleksyjna materiału witrynitopodobnego zmienia się w granicach 1,02–1,08%  $R_O$ w osadach wenloku do 1,12%  $R_O$  w utworach landoweru. Możliwości generacyjne tych osadów odpowiadają późnej fazie generowania ropy naftowej z możliwością tworzenia gazów mokrych i kondensatów przy maksymalnych paleotemperaturach diagenezy w granicach 110–120°C.

Utwory permomezozoiku przeanalizowane w 6 próbkach cechsztynu, triasu środkowego oraz jury środkowej i górnej, z interwału głębokości 620,0–2003,0 m są słabo przeobrażone. Najsłabiej dojrzałe w profilu są osady jurajskie. Zakres pomiarów zdolności refleksyjnej materii organicznej w badanych próbkach wynosi 0,39–0,61%  $R_O$ , przy średniej refleksyjności 0,47–0,50%  $R_O$ . Podobne wartości współczynnika  $R_O$  uzyskano dla osadów środkowego triasu i górnego permu, przy zakresie pomiarów 0,40–0,73% i średniej wartości  $R_O$  wynoszącej 0,52–0,53% (tab. 10, fig. 31). Wartości te odpowiadają wczesnej fazie generowania ropy naftowej i maksymalnym paleotemperaturom diagenezy osadu rzędu 60°C.

#### PODSUMOWANIE

Analizowany kompleks utworów kambr–jura charakteryzuje się zmienną, najczęściej ubogą i bardzo ubogą zawartością materiału organicznego (od 0,10 do 1,7% planimetrowanej powierzchni próbek). Podwyższone jego koncentracje (0,9–1,4%) występują w utworach jurajskich (1,4–1,7%), sylurskich (landower, wenlok oraz spągowe partie ludlowu), a także lokalnie (0,8%) w osadach permskich (głęb. 1998,1 m).

Skład maceralny materii organicznej, w utworach starszego paleozoiku, jest słabo zróżnicowany pod względem typu genetycznego oraz formy występowania. Jej głównym składnikiem jest materiał witrynitopodobny: stałe bituminy i zooklasty (głównie szczątki graptolitów). Lokalnie obserwuje się niewielkie impregnacje bitumiczne. W osadach permomezozoiku materiał organiczny reprezentowany jest głównie przez humus: witrynit typu kolotelinitu oraz inertynit przy niezbyt licznym udziale macerałów grupy liptynitu.

Dojrzałość termiczna badanego kompleksu osadów zmienia się, wraz z głębokością pogrążenia, w szerokim zakresie od fazy niedojrzałej i wczesnej fazy generowania ropy naftowej (0,47–0,53%  $R_O$  w osadach permomezozoiku), przez główną i późną fazę generowania ropy naftowej (0,80–1,18%  $R_O$ , w osadach syluru i ordowiku), po główną fazę generowania gazów (1,30–1,64%  $R_O$ , w osadach kambru).

Powyższe dane pozwalają uznać za potencjalnie macierzyste, dla generowania węglowodorów (ropa naftowa, kondensaty, mokre gazy) pojedyncze poziomy osadów ilastych landoweru i wenloku.

#### Ewa KLIMUSZKO, Zofia RZEPKOWSKA

# CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MATERII ORGANICZNEJ

W otworze Malbork IG 1 badania geochemiczne materii organicznej przeprowadzone były dla utworów dolnego i środkowego kambru, ordowiku (daping-flo = arenig, ?darrywil + ?sandb = ?lanwirn + ?karadok) i syluru (landower, wenlok, ludlow, ?ludlow-?przydol), górnego permu (cechsztyn) i utworów mezozoiku w tym triasu dolnego, dolnego/środkowego i środkowego, a także jury środkowej i górnej. Szczegółowe badania materii organicznej w materiale skalnym w otworze Malbork IG 1 przeprowadzane były wy-rywkowo.

Wstępnie badania omówione były w dokumentacji wynikowej otworu Malbork IG 1, w rozdziale "Wyniki badań bituminów i węglowodorów" (Rzepkowska, 1990).

# ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

Utwory **kambru** dolnego generalnie zawierają małą ilość węgla organicznego, która waha się od 0,02 do 0,30% (tab. 10, fig. 32). W utworach kambru środkowego zawartość węgla organicznego jest nieznacznie wyższa i wynosi od 0,10 do 0,53%. Można stwierdzić, że utwory te są "biednymi" skałami macierzystymi dla generowania węglowodorów (tab. 10, fig. 32). Ilość bituminów wydzielonych z utworów dolnego kambru jest bardzo mała, jedynie w piaskowcach na głębo-kości 3504,2 m występuje podwyższona ilość bituminów (tab. 10). W utworach kambru środkowego zawartość bituminów jest również mała, podwyższona ilość składników labilnych występuje w stropie utworów (tab. 10). Uwzględniając nie-

wysoką ilość węgla organicznego obecną w tych utworach i wysoką wartość współczynnika migracji, można założyć, że bituminy występujące w nieznacznie podwyższonej ilości w utworach dolnego i środkowego kambru są epigenetyczne z osadem (Gondek, 1980).

Udział węglowodorów w bituminach w tych utworach jest bardzo zróżnicowany, waha się od 3 do 52% w utworach dolnego kambru i od 6,0 do 71,7% w utworach kambru środkowego (tab. 10). Zróżnicowany jest też udział żywic i asfaltenów (fig. 33). W masie węglowodorów dominują węglowodory nasycone nad aromatycznymi (tab. 10, fig. 33). Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko se-

#### Tabela 10

#### Dane geochemiczne z otworu wiertniczego Malbork IG 1

Secencinear aata nom marcon is i corenor	Geochemical	data	from	Malbork	IG	1	borehole
--	-------------	------	------	---------	----	---	----------

Głębokość	Stratygrafia	Litologia	Zawartość bituminów	Zawartość Corg.	Eh	Zawartość węglowo- dorów w bi- tuminach	Zawartość węglowo- dorów w skale	Zawartość węglowo- dorów na- syconych	Zawartość węglowo- dorów aro- matycznych	Zawartość żywic i asfaltenów	Współczynnik migracji
[m]			[%]	[%]	[mV]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
620,0		mrl	0,037	1,70	684	12	0,004	6	6	88	0,002
626,0	T.	mrl	0,010	0,90	-	30,8	0,005	15,4	15,4	69,2	0,005
679,0	33	psc	0,007	0,50	680	21	0,001	16	5	79	0,002
802,0		psc	0,008	0,80	652	18	0,001	9	9	82	0,001
888,0	т	psc	0,053	0,49	_	51,9	0,028	25,4	26,5	48,1	0,057
894,0	<b>J</b> 2	psc	0,004	0,70	626	46	0,002	31	15	54	0,003
1053,0	т	mrl	0,006	0,10	652	23	0,001	16	7	77	0,010
1058,0	12	ilc	0,005	0,40	666	61	0,003	25	36	39	0,008
1105,0	T /T	psc	0,006	0,30	596	56	0,003	23	33	44	0,010
1137,0	$T_2/T_1$	mlc	0,016	0,10	646	68	0,011	40	28	32	0,110
1337,0		mlc	0,005	0,10	642	57	0,003	16	41	43	0,030
1413,0	T1	mlc	0,005	0,10	656	23	0,001	13	10	77	0,010
1510,0		mlc	0,004	0,10	664	65	0,003	40	25	35	0,030
1647,0		and	0,004	0,10	658	36	0,001	17	19	64	0,010
1653,0		and	0,004	0,10	634	37	0,001	16	21	63	0,010
1756,5		wap	0,005	0,20	642	28	0,001	18	10	72	0,005
1757,0		wap	0,005	0,58	-	-	_	_	_	_	_
1964,0		and	0,008	0,10	616	20	0,002	11	9	80	0,020
1973,5	P3	and	0,008	-	-	-	-	_	_	-	_
1977,0		and	0,014	0,10	622	16	0,002	9	7	84	0,020
1986,0		and	0,008	0,10	626	23	0,002	8	15	77	0,020
1998,0		mlc	0,179	4,70	638	25	0,045	11	14	75	0,010
1998,1		lpk	0,010	0,17	_	21	0,001	9,7	11,3	79	0,006
2003,0		mlc	0,009	0,30	616	21	0,002	5	16	79,0	0,007

# Tabela 10 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2009,0		mlc	0,012	0,40	622	34	0,004	22	12	66	0,010
2055,0	Sprz-ld	mlc	0,013	0,40	624	46	0,006	23	23	54	0,015
2060,0		lpk	0,001	0,46	_	_	_	_	_	_	_
2130,0		mlc	0,018	0,30	618	18	0,003	10	8	82	0,010
2253,0		mlc	0,012	0,30	620	46	0,006	29	17	51	0,020
2408,0		mlc	0,022	0,20	622	52	0,011	43	9	48	0,055
2543,0	_	mlc	0,012	0,50	612	49	0,006	32	17	51	0,012
2545,0		mlc	0,028	0,07	-	63,5	0,012	36,8	26,7	36,5	0,171
2548,0	Sld	mlc	0,026	0,40	618	41	0,011	33	8	59	0,028
2679,0		mlc	0,021	0,30	620	16	0,003	12	4	84	0,010
2802,0		mlc	0,0006	0,20	620	57	0,003	46	11	47	0,015
2931,0		mlc	0,036	0,60	622	56	0,020	40	16	44	0,033
2934,0		mlc	0,032	0,43	_	61,9	0,020	47,7	14,2	38,1	0,046
3051,0		mlc	0,048	0,60	624	77	0,004	64	13	23	0,007
3053,0		mlc	0,025	0,27	_	69,8	0,017	53,0	16,8	30,2	0,063
3110,0	Sw	mlc	0,084	0,90	628	79	0,066	62	17	21	0,733
3113,0		mlc	0,081	0,33	_	62,8	0,051	49,0	13,8	37,2	0,154
3145,0		mlc	0,057	0,90	624	76	0,043	64	12	24	0,048
3180,0		mlc	0,154	1,30	630	86	0,132	76	10	14	0,102
3184,0	Sla	lpk	0,086	0,15	_	32,7	0,028	20,3	12,4	67,3	0,187
3208,0	Oa	mlc	0,006	0,20	614	14	0,001	13	1	86	0,005
3210,0	Ok–lan	mlc	0,004	0,01	_	_	_	_	_	_	_
3233,0	Oar	psc	0,020	0,30	634	57	0,011	46	11	43	0,037
3237,0		psc	0,086	0,53	_	71,7	0,061	47,3	24,4	28,3	0,115
3252,0		psc	0,013	0,30	598	51	0,007	43	8	49	0,023
3270,0		psc	0,016	0,30	616	47	0,008	41	6	53	0,027
3286,0		mlc	0,010	0,40	596	66	0,007	45	21	44	0,018
3290,0		ilc	0,010	0,01	_	62,5	0,006	35,6	26,9	37,5	0,600
3299,0		mlc	0,007	0,50	606	32	0,002	26	6	68	0,004
3311,0		mlc	0,006	0,10	604	25	0,002	22	3	75	0,020
3323,0	$\epsilon_2$	mlc	0,021	0,40	618	9	0,002	6	3	91	0,005
3340,0		mlc	0,003	0,30	612	_	_	_	_	_	_
3357,0		mlc	0,002	_	_	_	_	_	_	_	_
3357,1		mlc	0,013	0,30	600	6	0,001	4	2	94	0,003
3376,0		mlc	0,010	0,30	602	28	0,003	23	5	72	0,010
3397,0	1	mlc	0,007	0,20	582	16	0,001	11	5	84	0,005
3415,0		mlc	0,010	0,30	600	12	0,001	9	3	88	0,003
3433.0		mlc	0,008	0,30	596	4	0,001	2	2	96	0,003
3433,1		mlc	0,003	_	_	_	_	_	_	_	_
3450.0		mlc	0.007	0,30	598	3	0,001	1.5	1.5	97	0,003
3468.0	$\epsilon_1$	mlc	0.002	0.20	596	_	_			_	_
3486.0		mlc	0.001	0.20	602	_	_	_		_	_
3504.0		nsc	0.004	0.02		_	_	_	_	_	_
5554,0		P30	0,004	0,02							

1	2	3	4	5	6	7	8	0	10	11	12
- 1	2	5		5	0	/	0	,	10	11	12
3504,2		psc	0,036	0,10	600	25	0,009	19	6	75	0,090
3525,0		mlc	0,006	0,10	602	28	0,002	24	4	72	0,020
3533,0		mlc	0,002	_	_	_	_	-	—	_	_
3548,0		mlc	0,002	0,20	602	_	_	_	_	_	_
3563,0		mlc	0,005	0,20	596	40	0,002	34	6	60	0,010
3582,0	$\epsilon_1$	mlc	0,005	0,20	604	30	0,001	26	4	70	0,005
3591,0		mlc	0,002	_	_	_	_	_	_	_	_
3600,0		mlc	0,006	0,30	604	52	0,003	33	19	48	0,010
3610,0	-	mlc	0,002	0,02	_	_	_	_	_	_	_
3615,0		psc	0,012	0,10	616	25	0,003	12	13	75	0,030
3617,0		psc	0,004	_	_	_	_	_	_	_	_

Litologia: psc - piaskowiec, mlc - mułowiec, ilc - iłowiec, lpk - lupek, wap - wapień, and - anhydryt, mrl - margiel. Stratygrafia: J - jura, T - trias, P - perm, S - sylur: prz - przydol, ld - ludlow, w - wenlok, la - landower, O - ordowik: a - aszgil, k-lan - karadok-lanwirn, ar - arenig, C - kambr

Lithology: psc - sandstone, mlc - mudstone, ilc - claystone, lpk - shale, wap - limestone, and - anhydrite, mrl - marl. Stratigraphy: J - Jurassic, T - Triassic, P - Permian, S - Silurian: prz - Pridoli, Id -Ludlow, w - Wenlock, la - Llandovery, O - Ordovician: a - Ashgill, k-lan - Caradoc-Lanvirn, ar - Arenig,  $\mathcal{C} - Cambrian$ 

dymentacji jako redukcyjne, jego wartość waha się od 582 do 618 mV (wartość graniczna – środowisko redukcyjne, a utlenione – 670 mV).

Utwory **ordowiku** w profilu pionowym są zróżnicowane pod względem występującej w nich ilości węgla organicznego. W spagu kompleksu, w utworach arenigu, zawartość węgla organicznego i bituminów jest mała, ale najwyższa w całym pionowym profilu ordowiku (tab. 10, fig. 32). Natomiast w wyższych partiach ilość węgla organicznego jest zróżnicowana. W utworach karadoku–lanwirnu ilość materii organicznej jest śladowa, a wyżej, w utworach aszgilu wynosi 0,20% (fig. 32). Zawartość węgla organicznego pozwala te utwory określić jako "słabe" skały macierzyste dla generowania węglowodorów (tab. 10, fig. 32).

Ilość bituminów występująca w tych utworach jest śladowa (tab. 10). Wartość współczynnika migracji nieznacznie podwyższonej ilości bituminów w utworach dolnego ordowiku (arenig) jest wysoka, co pozwala przypuszczać, że są one epigenetyczne (tab. 10). Bituminy z utworów dolnego ordowiku zawierają dużą ilość węglowodorów, w których procentowo przeważają węglowodory nasycone nad aromatycznymi, natomiast zawartość produktów ciężkich (żywice i asfalteny) jest mała (tab. 10, fig. 33). W górnych partiach utworów ordowiku ilość węglowodorów w bituminach jest mała. Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji jako redukcyjne.

Utwory dolnego **syluru** – landoweru, które mają niewielką miąższość przebadane były w ich spągowej części. Zawierają one zróżnicowaną ilość węgla organicznego od 0,15 do 1,30% (fig. 32). Ilość bituminów w nich jest duża, a wydzielone związki charakteryzują się wysokim współczynnikiem migracji, czyli są epigenetyczne z osadem (tab. 10).

Mułowcowe utwory wenloku i ludlowu oraz ?przydolu zawierają zróżnicowaną ilość węgla organicznego, która waha się w utworach wenloku od 0,27 do 0,90%, natomiast w utworach ludlowu i ludlowu–?przydolu wynosi od 0,07 do 0,60% (tab. 10, fig. 32). Generalnie utwory te są "słabymi" skałami macierzystymi dla generowania węglowodorów.

W utworach wenloku występuje znaczna ilość bituminów, które charakteryzują się wysokim współczynnikiem migracji, czyli są epigenetyczne z osadem. W utworach ludlowu ilość bituminów jest mniejsza i zróżnicowana od 0,006 do 0,036%, uwzględniając wartość współczynnika migracji tych związków, można stwierdzić, że są one epigenetyczne i syngenetyczne z osadem (tab. 10). Bituminy wydzielone z utworów wenloku mają duży udział weglowodorów, w których procentowo dominują węglowodory nasycone nad węglowodorami aromatycznymi (fig. 33). W utworach ludlowu i ?przydolu w bituminach udział weglowodorów jest zróżnicowany i waha się od 18,0 do 63,5%, a żywice i asfalteny są również w różnej ilości. W tych bituminach weglowodory nasycone są w większych ilościach niż węglowodory aromatyczne (fig. 33). Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji utworów syluru jako redukcyjne (tab. 10).

Utwory górnego **permu** zawierają bardzo zróżnicowaną ilość węgla organicznego Generalnie ilość materii organicznej wynosi 0,10–0,30%, ale punktowo w mułowcach na głębokości 1998,0 m zawartość węgla wynosi 4,70%. W utworach tych występuje duża ilość bituminów, w których udział węglowodorów jest mały, węglowodory nasycone są w mniejszej ilości niż węglowodory aromatyczne (tab. 10). W całej pozostałej partii utworów występuje mała ilość bituminów z niewielkim udziałem węglowodorów, w którym udział węglowodorów nasyconych i aromatycznych jest zmienny (fig. 33). Na ogół osady te są "słabymi" skałami macierzystymi dla generowania węglowodorów (tab. 10, fig. 33). Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji utworów jako redukcyjne (tab. 10).

Tabela 10 cd.



Fig. 32. Zawartość procentowa węgla organicznego w utworach paleozoiku i mezozoiku w zależności od głębokości Ocena macierzystości skał wg Petersa (1986)

TOC [%] content in the Paleozoic rocks and Mesozoic deposits versus depth

Assessment of quality source rocks after Peters (1986)



Fig. 33. Diagram trójkątny składu grupowego bituminów z utworów paleozoiku i mezozoiku

Triangular diagram showing proportions of the fractions of saturated hydrocarbons, aromatics hydrocarbons and asphaltenes or resins in the bitumens extracted from the Paleozoic and Mesozoic deposits

Mułowce **triasu** dolnego zawierają małą ilość węgla organicznego i bituminów. Utwory te są "słabymi" skałami macierzystymi dla generowania węglowodorów (tab. 10, fig. 32). W bituminach zróżnicowany jest udział węglowodorów, w spągu i stropie utworów węglowodory są w dużej ilości, a zawartość żywic i asfaltenów jest nieduża. Natomiast w centralnej części profilu ilość węglowodorów jest mała, a duża jest ilość żywic i asfaltenów (tab. 10, fig. 33). W węglowodorach udział węglowodorów nasyconych i aromatycznych jest zmienny (fig. 33). Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji utworów jako słabo redukcyjne (tab. 10).

W nierozdzielonych utworach triasu dolnego i środkowego ilość węgla organicznego jest nieduża, mała jest też w nich ilość bituminów, w których jest duży udział węglowodorów. W węglowodorach stosunek węglowodorów nasyconych do węglowodorów aromatycznych jest zmienny (fig. 33). Bituminy w spągu utworów charakteryzują się wysokim współczynnikiem migracji czyli są epigenetyczne z osadem (tab. 10).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego jest zróżnicowana i określa środowisko sedymentacji utworów ze spągu jako słabo redukcyjne, natomiast w stropie utworów środowisko sedymentacji było silnie redukcyjne (tab. 10).

Utwory środkowego triasu zawierają różną ilość węgla organicznego. W spągu, w iłowcach zawartość węgla wynosi 0,40%; w stropie, w marglach węgiel organiczny jest w ilości 0,10%. Bituminy w tych utworach są w śladowej ilości (tab. 10). Udział węglowodorów w bituminach jest różny, duży w spągu i mały w stropie. Odmienny jest też skład węglowodorów czyli stosunek węglowodorów nasyconych do aromatycznych (fig. 33). Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego dla utworów środkowego triasu wskazuje, że środowisko sedymentacji było słabo redukcyjne.

W utworach **jury** środkowej zróżnicowana jest zawartość węgla organicznego i wynosi od 0,70 do 0,49%. Różna jest też zawartość bituminów. W spągu ilość bituminów jest śladowa, natomiast w stropie jest podwyższona. Udział węglowodorów w wydzielonych bituminach jest duży. Podwyższona zawartość bituminów jest epigenetyczna z osadem, o czym świadczy wysoka wartość współczynnika migracji (tab. 10).

W utworach jury górnej ilość węgla organicznego jest różna i waha się od 0,50 do 1,70% w stropie utworów (fig. 32). Duża ilość węgla organicznego współwystępuje z dużą ilością bituminów. W pozostałych utworach w profilu zawartość bituminów jest mała (tab. 10). Duża ilość bituminów ma niewielki udział węglowodorów, a duży żywic i asfaltenów (fig. 33). W pozostałej partii utworów udział węglowodorów w bituminach jest nieznacznie wyższy (fig. 33). Generalnie skład węglowodorów nasyconych i aromatycznych jest zrównoważony (fig. 33). Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego dla utworów jury górnej wskazuje zróżnicowanie środowiska sedymentacji od utleniającego w ich górnych partiach po słabo redukcyjne w dolnej części.

## ŚRODOWISKO DEPOZYCJI MATERII ORGANICZNEJ, JEJ TYP GENETYCZNY I STOPIEŃ DOJRZAŁOŚCI

Dystrybucja n-alkanów w utworach kambru dolnego ma bardzo jednolity przebieg co sugeruje, że w całym profilu tych utworów materia organiczna ma podobny skład i jest na podobnym stopniu przeobrażenia. Wyjściowym materiałem dla tej materii organicznej były algi i bakterie, gdyż w dystrybucji występują głównie n-alkany C<sub>17</sub>–C<sub>23</sub> (Maliński, Witkowski, 1988) (fig. 34A, B.)

Stopień przeobrażenia badanej materii organicznej pozwala określić wskaźnik CPI wyliczony z dystrybucji n-alkanów. W tym przypadku wartość wskaźników liczona jest według wzoru przedstawionego przez Kotarbę i in., 1994. Wartość wskaźników CPI<sub>Tot</sub>, CPI<sub>17-23</sub> i CPI<sub>25-31</sub> wskazuje na zróżnicowany stopień przeobrażenia tej materii. Wartość wskaźnika CPI<sub>Tot</sub> zbliżona jest do jedności, co sugeruje, że generalnie materia ta jest przeobrażona (tab. 11).

Analiza n-alkanów wykazała, że materia organiczna występująca w utworach kambru środkowego zawiera znaczną ilość związków o krótkich łańcuchach węglowych z 15, 16, 17 węglami w cząsteczce w spagu utworów i z maksymalna ilością związków zawierających 18, 17 węgli w łańcuchu w wyższych partiach profilu (głęb. 3311,0 m). Jednocześnie w spągu tych utworów w materii organicznej współwystępują także związki zawierające większą ilość węgli w łańcuchu  $n-C_{24}$  i  $n-C_{22}$  pochodzące z rozpadu sinic (fig. 34C). W materii organicznej z utworów na głębokości 3311,0 m oprócz związków charakterystycznych dla dojrzałej materii organicznej obecny jest też n-alkan  $C_{23}$  łączony z rozkładem alg, który reprezentuje materię na niskim stopniu przeobrażenia (Tissot, Welte, 1978). W górnych partiach utworów dystrybucja n-alkanów ma bardzo regularny przebieg z maksimum zawartości n-alkanu  $C_{19}$  i dużą ilością n-alkanów z 20,18 i 17 węglami w łańcuchu, co sugeruje, że materia organiczna pochodzi z rozkładu alg i bakterii (fig. 34D).

Stosunek ilości węglowodorów izoprenoidowych pristanu do fitanu określa środowisko sedymentacji w środkowym kambrze jako utleniające (Didyk i in., 1978).

Źródłem znacznej ilości pristanu w materii organicznej może być również obecność w osadzie tokoferoli, związków organicznych syntetyzowanych przez rośliny (Goosens i in., 1984). Możliwość pochodzenia pristanu z dwóch różnych źródeł utrudnia interpretacje warunków osadzania się pierwotnej materii organicznej. Wartość wskaźników CPI<sub>Tot</sub>, CPI<sub>17-23</sub> i CPI<sub>25-31</sub> wskazuje, że materia organiczna w tych utworach jest przeobrażona (tab. 11).



Fig. 34. Dystrybucja n-alkanów w utworach kambru dolnego i środkowego

Distribution of n-alkanes in the Lower and Middle Cambrian deposits

#### Tabela 11

#### Wskaźniki geochemiczne dla bituminów z utworów paleozoiku i mezozoiku

Głębokość CPI<sub>17-23</sub> Pr/Ph **CPI**<sub>Tot</sub> CPI25-31 Stratygrafia n-C<sub>max</sub> [m] 620,0 1,99 0,85 6,96  $C_{27}$  $J_3$ n.oz. 894,0  $J_2$ 9,09  $C_{21}$ 1137,0  $T_{1-2}$ 2,13 0,64 0,61 1,09 C<sub>20</sub> 1510,0  $T_1$ bd 1,45 0,68 4,10 C20 1756,5 bd 0,50 0,22 1,53 C<sub>20</sub>  $P_3$ 1977,0 n.oz. 1,80 2,33 1,09 C19 2009,0 1,06 1,03 1,38 n.oz. C<sub>19</sub> S?prz-?ld 2055,0 1,03 0,94 1,40 3,10  $C_{20}$ 2408.0 2.86 0.96 0.92 1,14 C18, C19, C20 2545,0 0,75 0,98 0,94 1,19 C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub> 2548.0 0,46 0,91 0,83 1,11 C<sub>20</sub>, C<sub>18</sub> Sld 2679,0 n.oz. 1,03 1,02 1,12 C18, C17 2931,0 1,85 1,02 0,99 1,70 C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub> C<sub>18</sub> 2934,0 1,12 0,97 0,94 1,29 3053,0 0,89 0,97 0,95 1,20  $C_{19}, C_{18}$ Sw C<sub>18</sub> 3145,0 3,12 1,00 0,90 2,79 1,06 3180.0 7,14 1,06 1,11  $C_{17}, C_{16}$ Sla 3184,0 1,31 0,97 0,95 1,10 C<sub>18</sub>,C<sub>19</sub> 3237,0 1,34 0,99 0,97 1,08 C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub> C19 3270,0 8,93 1,03 1,05 0,85  $\varepsilon_2$ 3311,0 1,06 1,09 1,02 C<sub>18</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>23</sub> n.oz. 3376,0 n.oz. \_ \_ \_ C<sub>16</sub> 3504,0 1,01 0.99 1,31  $C_{17}$ n.oz.  $\varepsilon_1$ 0,97 3563,0 n.oz. 0,77 1,40  $C_{20}$ 

#### Geochemical data for the bitumens in the Palaeozoic sediments and in the Mesozoic deposits

Stratygrafia:  $J_3$  – jura górna,  $J_2$  – jura środkowa,  $T_{1-2}$  – trias środkowy i dolny,  $T_1$  – trias dolny,  $P_3$  – cechsztyn, S?prz–?ld – sylur ?przydol–?ludlow, Sld – sylur ludlow, Sw – sylur wenlok, Sla – sylur landower,  $\varepsilon_2$  – kambr środkowy,  $\varepsilon_1$  – kambr dolny; **Pr/Ph** – stosunek pristanu (Pr) do fitanu (Ph); **CPI**<sub>Tot</sub> – wartość współczynnika CPI (*Carbon Preference Index*), wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 31 węgli w cząsteczce (wg Kotarby i in., 1994):

 $\mathbf{CPI}_{\mathbf{Tot}} = \frac{(C_{17} + C_{19} + ... + C_{27} + C_{29}) + (C_{19} + C_{21} + ... + C_{29} + C_{31})}{2 \cdot (C_{18} + C_{20} + ... + C_{28} + C_{30})}; \text{ wg Nowa metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dy$ 

izoprenoidów w prospekcji naftowej

 $\mathbf{CPI}_{17-23} - \text{wartość współczynnika CPI, wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 23 węgli w cząsteczce (wg Kotarby i in., 1994):$  $<math display="block">\mathbf{CPI}_{12} + \frac{(C_{17} + C_{19} + C_{21}) + (C_{19} + C_{21} + C_{23})}{(C_{17} + C_{19} + C_{21}) + (C_{19} + C_{21} + C_{23})}$ 

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

CPI25-31 - wartość współczynnika CPI, wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 25 do 31 węgli w cząsteczce (wg Kotarby i in., 1994):

 $\mathbf{CPI}_{25-31} = \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29}) + (C_{27} + C_{29} + C_{31})}{2 \cdot (C_{26} + C_{28} + C_{30})}; \mathbf{n} \cdot \mathbf{C}_{\max} - \mathbf{n}$ -alkan, którego zawartość jest największa w całej masie oznaczonych n-alkanów w badanej próbce

**Stratigraphy:** J<sub>3</sub> – Upper Jurassic, J<sub>2</sub> – Middle Jurassic, T<sub>1-2</sub> – Middle and Lower Triassic, T<sub>1</sub> – Lower Triassic, P<sub>3</sub> – Zechstein, S?prz–?ld – Silurian ?Pridoli–?Ludlow, Sld – Silurian Ludlow, Sw – Silurian Wenlock, Sla – Silurian Llandovery,  $\varepsilon_2$  – Middle Cambrian,  $\varepsilon_1$  – Lower Cambrian; **Pr/Ph** – pristane (Pr) and phytane (Ph) ratio; **CPI**<sub>Tot</sub> – 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):

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

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

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

 $CPI_{25-31}$  – the value of coefficient CPI for the n-alkanes  $C_{25}$ – $C_{31}$  (after Kotarba *et al.*, 1994):

$$\mathbf{CPI}_{25-31} = \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29}) + (C_{27} + C_{29} + C_{31})}{2 \cdot (C_{26} + C_{28} + C_{30})}; \mathbf{n-C}_{max} - \mathbf{n}\text{-alkane maximum contents}$$





#### Fig. 35. Dystrybucja n-alkanów w utworach kambru środkowego/ordowiku

Distribution of n-alkanes in the Middle Cambrian/Ordovician deposits

W stropie utworów środkowego kambru i spągu ordowiku występują objawy ropy naftowej. Dystrybucja n-alkanów z rop wykazała obecność głównie związków o krótkich łańcuchach z maksimum zawartości n-alkanu  $C_{17}$ , a także związków n- $C_{16}$  i n- $C_{15}$  (fig. 35).

Materia organiczna występująca w utworach syluru dolnego (landower) zawiera związki z grupy n-alkanów o parzystej liczbie węgli w cząsteczce  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ , łączone z rozkładem bakterii, a także dużą ilość związków z 19 i 17 węglami w łańcuchu pochodzące z rozkładu alg (fig. 36A). W wyższych partiach utworów landoweru maksymalną zawartość osiąga n-alkan  $C_{17}$ , jak również  $C_{19}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{16}$ , co sugeruje większy udział alg morskich niż bakterii w wyjściowej materii organicznej (fig. 36B). W utworach landoweru środowisko w basenie sedymentacyjnym było utleniające.

W materii organicznej w utworach syluru (wenloku) rozmieszczenie n-alkanów jest bardzo zbliżone do tego, które zostało przedstawione dla materii organicznej w utworach landoweru (fig. 36C, D). Natomiast warunki środowiska przy osadzaniu się materii organicznej w utworach syluru (wenloku) były zróżnicowane. W dolnej części utworów panowały utleniające warunki środowiska, w górnej – warunki środowiska były redukcyjne (tab. 11).

Wartość wskaźników CPI<sub>Tot</sub>, CPI<sub>17-23</sub> wskazuje, że materia organiczna w tych utworach jest przeobrażona. Jedynie wartość wskaźnika CPI<sub>25-31</sub> jest różna, odbiegająca od jedności, co spowodowane może być szczątkową ilością związków o długich łańcuchach węglowych (tab. 11).

W utworach ludlowu oraz utworach występujących w najwyższej części syluru (?ludlow-?przydol) krzywa dystrybucji n-alkanów ma regularny przebieg w zakresie związków o krótkich łańcuchach węglowych od C<sub>17</sub> do C<sub>22</sub>, co wskazuje, że materiałem wyjściowym były algi i bakterie lub cyanobakterie. Udział poszczególnych grup organizmów podczas powstawania materii organicznej był zmienny, o czym świadczy zmieniające się maksimum zawartości oznaczonych n-alkanów: n-C<sub>18</sub>, n-C<sub>19</sub>, natomiast w wyższych partiach utworów maksymalną ilość ma n-alkan C<sub>20</sub> pochodzący z rozkładu bakterii, ale słabiej przeobrażony (fig. 36E–L).

Warunki środowiska w jakich osadzała się materia organiczna w tych utworach były zmienne od silnie utleniających do redukcyjnych, co sugerują wartości Pr/Ph wahające się od 3,10 do 0,46 (tab. 12) (Didyk i in., 1978).

Wartości wskaźników dojrzałości materii organicznej CPI<sub>Tot</sub> CPI<sub>17-23</sub> i CPI<sub>25-31</sub> są często poniżej jedności z powodu dużego udziału n-alkanów o parzystej liczbie węgli w łańcuchu pochodzących z rozkładu bakterii, co uniemożliwia jednoznaczne określenie stopnia przeobrażenia badanej materii (tab. 12). Ogólnie wartość wskaźników CPI dla związków z materii organicznej utworów ludlowu i nierozdzielonych utworów ?ludlowu–?przydolu jest zbliżona do jedności, co świadczy o wysokiej jej dojrzałości.

Analiza biomarkerów z grupy terpanów wydzielonych z utworów syluru pozwoliła zaobserwować, że związki tricykliczne są w nich w większej ilości niż związki pentacykliczne (T/T + P wynosi od 0,27 do 0,51) (tab. 12). Uwzględniając skład wyjściowej materii organicznej, którą przypuszczalnie tworzyły pierwotne organizmy, należy sądzić, że duża ilość związków tricyklicznych jest wynikiem dużej dojrzałości badanej materii, gdyż związki pentacykliczne są mniej odporną na działalność termiczną formą cząsteczek niż związki tricykliczne, które są formami bardziej trwałymi (Peters, Moldowan, 1993).



Wysoki stopień dojrzałości materii organicznej potwierdza wskaźnik Ts/T + Tm czyli stosunek epimerów trisnorhopanów Ts>Tm (tab. 12). Podczas analizy została stwierdzona mała zawartość związku 17 $\alpha$  (H) – trisnorhopanu (Tm) w stosunku do związku 18 $\alpha$  (H) – trisnorhopanu II (Ts), forma odporniejsza na działalność termiczną, co świadczyłoby o znacznym przeobrażeniu badanej materii organicznej.

Wartość stosunku epimerów  $C_{31}H - 22S/22R$  wynosi około 0,5, sugerując, że materia organiczna w sylurskim kompleksie skalnym jest na etapie przeobrażenia w fazie "okna ropnego". Stosunek 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H) – moretanu do 17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H) – ho-

panu maleje ze wzrostem dojrzałości termicznej materii organicznej (Mackenzie i in., 1980), jest to parametr stopnia przeobrażenia materii organicznej. Dane otrzymane z analizy zawartości moretanów pozwalają sądzić, iż materia organiczna jest na wysokim stopniu przeobrażenia, gdyż ilość oznaczonych moretanów w niej jest niewielka lub śladowa (tab. 12).

Stosunek ilościowy hopanów C<sub>30</sub> i C<sub>29</sub> w oznaczonej frakcji terpanów wykazuje zdecydowaną przewagę ilościową związku 17 $\alpha$ (H)-C<sub>30</sub> nad związkiem 17 $\alpha$ (H)-C<sub>29</sub>,co świadczy o sedymentacji materii organicznej w facji osadów klastycznych.

#### Tabela 12

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

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

Głębokość [m]	Stratygrafia	$T_{S'}(T_{s}+T_{m})$	( <b>I</b> + <b>I</b> )/	C <sub>30</sub> H/(C <sub>30</sub> H+C <sub>29</sub> H)	C <sub>30</sub> M/(C <sub>30</sub> H+C <sub>30</sub> M)	C <sub>31</sub> H22S/(22S+22R)	C24TET/C23T	C <sub>31</sub> H/(C <sub>35</sub> H+C <sub>31</sub> H)	Hopany/Sterany	Disterany/Sterany reg	C <sub>27</sub> S/C <sub>28</sub> S/C <sub>29</sub> S
2408,0	Sld	0,51	0,53	0,61	0,10	0,57	0,16	0,38	2,50	0,56	25,7/27,2/4,1
3110,0	Sw	0,33	0,41	0,55	_	0,57	0,24	_	1,54	0,35	27,0/33,4/39,6
3180,0	Sla	0,39	0,27	0,55	0,09	0,58	0,45	0,37	2,89	0,31	24,6/24,6/50,8

Stratygrafia: Sld - sylur ludlow, Sw - sylur wenlok; Sla - sylur landower

Ts/(Ts+Tm)- stosunek zawartości 22,29,30trisnorhopanuII (Ts) do sumy zawartości 22,29,30trisnorhopanuII (Ts) i 22,29,30trisnorhopanu (Tm)

T/(T+P) - stosunek zawartości związków tricyklicznych do sumy zawartości związków tricyklicznych i związków pentacyklicznych

 $C_{30}H/(C_{30}H+C_{29}H)$  – stosunek zawartości 17 $\alpha$ 21 $\beta$ (H)hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości 17 $\alpha$ 21 $\beta$ (H)30 norhopanu

 $C_{30}M/(C_{30}H+C_{30}M)$  – stosunek zawartości 17 $\beta$ 21 $\alpha$ (H) moretanu do sumy zawartości 17 $\alpha$ 21 $\beta$ (H) hopanu i zawartości 17 $\beta$ 21 $\alpha$ (H) moretanu

 $C_{31}H22S/(22S+22R)$  – stosunek zawartości 17 $\alpha$ 21 $\beta$ (H) homohopanu epimeru 22S do sumy zawartości 17 $\alpha$ 21 $\beta$ (H) homohopanu – epimerów 22S i 22R  $C_{24}TET/C_{23}T$  – stosunek zawartości  $C_{24}$  tetracyklicznego do zawartości  $C_{23}$  tricyklicznego

 $C_{31}/(C_{31}+C_{35})$  – stosunek zawartości 17 $\alpha$ 21 $\beta$ (H) homohopanu (epimer 22S+22R) do sumy zawartości homohopanów  $C_{31}$  i  $C_{35}$ 

Hopany/Sterany - stosunek zawartości związków z grupy hopanów do zawartości związków z grupy steranów regularnych

Diasterany/Sterany reg. - stosunek zawartości diasteranów do zawartości steranów regularnych

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

Stratigraphy: Sld - Silurian Ludlow, Sw - Silurian Wenlock, Sla - Silurian Llandovery

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

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

 $C_{30}H/(C_{30}H+C_{29}H) - \text{the ratio of the abundance } 17\alpha21\beta(H) - \text{hopane to sum of the abundances } 17\alpha21\beta(H) - \text{hopane and } 17\alpha21\beta(H)30 - \text{norhopane } 17\alpha21\beta(H) - \text{hopane and } 17\alpha21\beta(H) - \text{hopane and } 17\alpha21\beta(H) - \text{hopane and } 17\alpha21\beta(H) - \text{hopane } 17\alpha21\beta($ 

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

 $C_{31}H22S/(22S+22R)$  – the ratio of the abundance  $17\alpha 21\beta(H)$  homohopane =epimer 22S to sum the abundances  $17\alpha 21\beta(H)$  homohopane = epimer 22S + 22R  $C_{24}TET/C_{23}T$  – the ratio of the abundances Tetracyclic ( $C_{24}$ ) and Tricyclic ( $C_{23}$ )

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

Hopany /Sterany – the hopanes /regular steranes ratio

Diasterany/Sterany reg. - the diasteranes/regular steranes ratio

 $C_{27}\!/C_{28}\!/C_{29}\,S$  % – the abundances of regular steranes

Zawartość procentowa poszczególnych grup steranów w składzie materii organicznej wydzielonej z badanych utworów syluru sugeruje, że w składzie materii najczęściej występują związki zawierające 29 węgli (stigmastan) w cząsteczce. W mniejszej ilości występują związki zawierające 27 węgli w cząsteczce (cholestan) i mające 28 węgli w cząsteczce (ergostan). Grantham (1986), badając prekambryjskie ropy z południowego Omanu, które charakteryzowały się znacznym udziałem steranów C<sub>29</sub> (stigmastan), stwierdził, że związki te dominują w składzie przy dużej ilości alg w wyjściowej materii organicznej.

Analiza biomarkerów wydzielonych z utworów syluru pozwala stwierdzić, że najmniej przeobrażona jest materia z wyższych partii utworów ludlowu (tab. 12).

Materia organiczna występująca w utworach górnego permu (cechsztyn) uległa przypuszczalnie biodegradacji, gdyż krzywa dystrybucji ma specyficzny przebieg. Przedstawia ona obecność głównie jednego związku w przypadku dolnych partii utworów lub kilku związków w wyższych partiach utworów. Pozostałe n-alkany są w niewielkiej ilości. W anhydrycie z głębokości 1977,0 m w maksymalnej ilości występuje n-alkan C<sub>19</sub> pochodzący z rozkładu alg (fig. 37A), natomiast w wapieniach z głębokości 1756,5 m w maksymalnej ilości występuje n-alkan C<sub>20</sub> łączony z rozpadem bakterii, ale również zaznacza się obecność n-alkanów  $C_{23}$ , i  $C_{25}$ , a także  $C_{31}$ , co wskazuje na obecność w wyjściowej materii dużej ilości alg i materiału humusowego na różnym stopniu przeobrażenia (fig. 37B).

Wartości wskaźników dojrzałości materii organicznej CPI<sub>Tot</sub> i CPI<sub>17-23</sub> są bardzo zróżnicowane, przypuszczalnie ze względu na nietypowy obraz dystrybucji badanych n-alkanów nie pozwalający jednoznacznie oznaczyć stopień przeobrażenia materii organicznej przy wykorzystaniu tych wskaźników (tab. 11).

W n-alkanach oznaczonych w materii organicznej z utworów dolnego triasu, krzywa dystrybucji n-alkanów ma podobny przebieg do tej z górnych partii utworów cechsztynu. Zaznacza się w niej duży udział związku n- $C_{20}$  i znacznie mniejszy udział związków  $C_{24}$  i  $C_{25}$ , co pozwala sądzić, że głównym materiałem wyjściowym dla materii organicznej były bakterie, a do zbiornika sedymentacyjnego dostarczany był także przeobrażony materiał humusowy (fig. 37C) Pozostałe n-alkany są w niewielkiej ilości.

W nierozdzielonym kompleksie skalnym dolnego i środkowego triasu dominującym związkiem w badanej materii organicznej jest n-alkan  $C_{20}$  jednocześnie w grupie n-alkanów z tej materii organicznej w znaczącej ilości występuje n-alkan  $C_{18}$ , i  $C_{19}$ ,można więc przypuszczać, że pierwotna materia organiczna tworzyła się z rozkładu bakterii i podrzędnie z alg



Fig. 37. Dystrybucja n-alkanów w utworach permomezozoiku

Distribution of n-alkanes in the Permo-Mesozoic deposits

i została ona przetworzona (fig. 37D). Stosunek węglowodorów izoprenoidowych pristanu i fitanu sugeruje, że materia organiczna pochodząca z tych utworów tworzyła się w silnie utleniającym środowisku (tab. 11).

Dystrybucja n-alkanów wydzielonych z utworów środkowej jury wykazała, że w materii organicznej zachodziło zjawisko biodegradacji. Analiza udowodniła obecność dużej ilości związków o krótkich łańcuchach węglowych  $C_{21}$ ,  $C_{20}$  i  $C_{19}$ , czyli można sądzić, że materia tworzyła się z alg z dodatkiem bakterii. Pozostałe związki są w niewielkiej ilości, a ich szereg jest niepełny (fig. 37E). Stosunek węglowodorów izoprenoidowych pristanu i fitanu sugeruje, że materia organiczna pochodząca z utworów środkowej jury tworzyła się na ogół w silnie utleniającym środowisku (tab. 11). Źródło znacznej ilości

### Tabela 13

#### Całk. węgiel T<sub>max</sub> Głebokość HI OI $S_1$ $S_2$ S<sub>3</sub> PI $S_2/S_3$ org. [TOC] Stratygrafia (mgHC/g skały) (mgHC/g skały) (mgCO<sub>2</sub>/g skały) $S_1/S_1 + (S_2)$ mgCH/gCorg mgCO<sub>2</sub>/gCorgr [m] [% wag.] [°C] 620,0 0,90 427 0,08 2,56 0,63 0,03 4,06 284 70 $J_3$ 0,97 0,26 197 802,0 0,49 428 0,02 0,25 0,08 51 1337,0 $T_1$ 0,33 411 0,02 0,11 0,48 0,17 0,23 33 145 1754,0 0,58 432 0,09 0,08 1,84 0,56 0,04 13 317 $P_3$ 1992,0 0,17 429 0,00 0,12 0,20 0,00 0,60 70 117 2055.0 0.46 438 0.07 0.49 0.48 0.12 1.02 106 104 Sld-?prz 2130,0 0,13 440 0,03 0,26 0,50 0,11 0,52 200 384 2253,0 0,09 441 0,05 0,20 0,31 0,21 0,65 222 344 2408,0 0,12 440 0,10 0,29 0,26 0,26 1,12 241 216 2543,0 0,07 439 0,02 0,02 0,16 0,50 0,13 28 228 Sld 2679,0 0,15 441 0,08 0,09 0,36 0,69 60 0,13 86 2802,0 0,10 442 0,04 0,38 0,11 380 0,03 0,50 40 2931,0 0,43 447 44 0,21 0,21 0,19 0,50 1,11 48 77 3053,0 0,27 432 0,21 0,21 0,20 0,50 1,05 74 3110,0 0,33 450 0,51 0,51 0,16 0,50 3,19 154 48 Sw 3142,0 0,37 450 0,31 0,43 0,10 0,42 4,30 116 27 3178,0 Sla 0,15 341 0,43 0,24 0,03 0,65 8,00 160 20 3207,0 Oa 0,00 319 0,01 0,01 0,00 0,50 \_ 435 3237,0 0,53 0,28 0,36 0,11 0,44 3.27 67 20 3270,0 0,01 432 0,06 0,09 0,36 0,43 0,25 900 3600 187 3340,0 0,08 382 0,05 0,03 0,62 0,20 37 0,15 $\varepsilon_2$ 3366,0 336 0,03 0,02 0,05 0,40 0,13 0,75 15 38 0,50 3397,0 0,06 0,01 0,01 0,05 0,20 16 83 3424,0 0,00 \_ 0,01 0,00 0,02 \_ 0,00 \_ \_ 3450,0 0,01 0,00 0,00 0,09 0,00 0 900 \_ 3479,0 0,05 308 0,01 0,03 0,05 0,25 0,60 60 100 3504,0 0,02 0,01 0,00 0,05 0,00 0 250 3533,0 $\varepsilon_1$ 0,00 0,00 0,00 0,00 0,07 0 233 3563,0 0,02 \_ 0,00 0,00 0,02 \_ 0,00 0 100 3582,0 0,02 0,01 0,00 0,00 0 0 \_ \_ 3609,0 0,02 0,01 0,00 0,00 0 0

Wyniki analizy materii organicznej metodą pirolityczną Rock-Eval Results of Rock-Eval pyrolysis of organic matter pristanu w materii organicznej może pochodzić z rozkładu zooplanktonu, jak również może być związane z obecnością w osadzie tokoferoli, związków organicznych syntetyzowanych przez rośliny (Prahl i in., 1980). Możliwość pochodzenia pristanu z różnych źródeł utrudnia interpretacje warunków osadzania się pierwotnej materii organicznej. Obserwowane zjawisko biodegradacji, które miało miejsce w badanych osadach nie pozwala jednoznacznie oznaczyć stopnia przeobrażenia materii organicznej w tych utworach.

Dystrybucja n-alkanów w utworach górnej jury wykazała obecność w materii organicznej głównie związków charakterystycznych dla materii typu humusowego. Należy stwierdzić, że materia ta jest na różnym stopniu przeobrażenia. W rozmieszczeniu n-alkanów występuje w maksymalnej ilości n-alkan C<sub>27</sub> i duża ilość związku C<sub>29</sub>, co pozwala przypuszczać, że materiał jest słabo przeobrażony, ale jest też duża ilość n- $C_{25}$  charakterystycznego dla dobrze przeobrażonej materii humusowej. Można więc stwierdzić, że w utworach tych współwystępuje materiał humusowy autochtoniczny i allochtoniczny. W mniejszej ilości obecne są w tej materii związki powstające z rozpadu bakterii n- $C_{20}$  (fig. 37F).

Wartość wskaźników CPI Tot, CPI 17-23 i CPI 25-31 w badanej materii organicznej wskazuje, że jest ona słabo przeobrażona (tab. 11).

Utwory paleozoiku i mezozoiku dodatkowo przebadane zostały przy zastosowaniu metody Rock-Eval (tab. 13). Metoda ta jest wykorzystywana do wstępnego oznaczania stopnia przeobrażenia materii organicznej, jak również do podstawowego oznaczenia typu genetycznego materii organicznej (Espitalić i in., 1977).



Fig. 38. Zależność pomiędzy wskaźnikiem wodorowym a temperaturą maksymalnego krakingu związków węglowych obecnych w materii organicznej utworów paleozoiku i mezozoiku

The hydrogen index versus Rock-Eval T<sub>max</sub> for the Paleozoic and Mesozoic deposits

Jednym z parametrów zastosowanym do określenia stopnia przeobrażenia materii organicznej z użyciem tej metody jest temperatura T<sub>max</sub> odpowiadająca maksymalnej ilości wydzielania się składników węglowodorowych podczas pirolizy badanej próbki. Na wykresie (fig. 38) przedstawiono zależności pomiędzy wartością T<sub>max</sub> uzyskaną dla materii organicznej pochodzącej z badanych utworów, a wskaźnikiem wodorowym. Dane te wykazują, iż materia organiczna w dużej części badanych utworów jest w stadium generowania węglowodorów ciekłych. Generalnie utwory permomezozoiku są na niższym stopniu przeobrażenia.

Podsumowując przedstawione wyniki badań geochemicznych, należy stwierdzić, że w profilu otworu Malbork IG 1 jedynie utwory syluru dolnego i górne partie jury górnej zawierają punktowo ilość węgla organicznego pozwalającą uznać te skały za "dobre" skały macierzyste do generowania węglowodorów. Można więc powiedzieć, że utwory nawiercone otworem Malbork IG 1 są bardzo "słabe" pod względem zawartości węgla organicznego. Jednocześnie w utworach starszego paleozoiku stwierdzono występowanie dużej ilości składników labilnych, które generalnie mają charakter epigenetycznych z osadem. Stwierdzono, że występuje znaczne podobieństwo w składzie bituminów wydzielonych z utworów kambru środkowego i objawów ropy w tych utworach. Materia organiczna w utworach starszego paleozoiku jest typu sapropelowego i jest dobrze przeobrażona. Źródłem wyjściowej materii organicznej obecnej w tych utworach są bakterie i algi morskie. Dojrzałość badanej materii zmienia się wraz z głębokością, najsilniej materia organiczna przeobrażona jest w utworach kambru, najsłabiej natomiast w utworach syluru w ludlowie i ?przydolu. Ogólnnie stopień przeobrażenia materii organicznej w tych utworach odpowiada stadium "okna ropnego".

Materia organiczna w permomezozoiku jest typu sapropelowego, ale zaznacza się udział materiału humusowego. Materia organiczna w utworach permu, triasu i jury jest słabo przeobrażona.

Odmienny charakter środowiska w basenie sedymentacyjnym, jaki został oznaczony potencjałem utleniająco-redukcyjnym w profilu pionowym badanych utworów, od danych uzyskanych z badań węglowodorów izoprenoidowych w materii organicznej, przypuszczalnie wynika z dokładniejszej rejestracji zmian jakie zachodzą w materii organicznej w trakcie jej przeobrażenia, przy zastosowaniu analizy biomarkerów. Oznaczenie potencjału redukcyjno-utleniającego skał jest metodą mniej dokładną lecz powszechnie stosowaną.