

WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Izabella GROTEK

CHARAKTERYSTYKA PETROLOGICZNA ORAZ DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ ROZPROSZONEJ W PROFILU UTWORÓW EDIAKARU–KARBONU

METODY BADAŃ

Podstawę analityczną pracy stanowią badania mikroskopowe wykonane w świetle odbitym białym oraz we fluorescencji (światło UV) umożliwiającej identyfikację, często nierozróżnialnych w świetle białym, składników maceralnych grupy liptynit (Teichmüller, 1982). Analizy przeprowadzono 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, w przypadku utworów starszego paleozoiku, materiał witrinitopodobny o cechach optycznych witrinitu (fytoklasty, zooklasty, stałe bituminy/ bitumin) oraz na macerałach witrinitu w osadach młodszych. Składniki te charakteryzują się liniowym wzrostem zdolności odbicia światła wraz ze wzrostem stopnia doj-

rzałości (Stach i in., 1982). Wymagana wielkość ziaren – $>5\ \mu\text{m}$ – jest minimalną, niezbędną do uzyskania właściwego wyniku (Jackob, 1972).

Badania wykonano przy użyciu: wzorców ze szkła optycznego o określonej, stałej refleksyjności 0,353; 0,595, 0,907 oraz 1,523%; filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm; olejku imersyjnego o $n_D = 1,515$ w temp. 20–25°C.

Analizę ilościową przeprowadzono metodą planimetryczną powierzchni preparatów, przy skoku mikrośruby wynoszącym 0,2 mm.

Przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP; International..., 1994). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 40.

CHARAKTERYSTYKA PETROLOGICZNA MATERII ORGANICZNEJ

Wykonano analizę mikroskopową 29 polerowanych próbek skalnych z interwału głęb. 553,8–3825,0 m. Reprezentują one utwory ediakaru–karbonu (baszkir) (tab. 40).

Ediakar

Piaskowce ediakaru przebadano w 3 próbkach pobranych z głęb. 3727,0–3825,0 m. Zawierają one liczny (1,1–2,0% planimetrycznej powierzchni próbek) materiał organiczny, którego pochodzenie jest najprawdopodobniej, przynajmniej częściowo, abiogeniczne.

W analizowanych próbkach występują również szczątki organiczne (glony) oraz rozproszony detrytus organiczny nazywany fytoklastami (fig. 31A, B).

Kambr

Piaskowce kambru dolnego zbadano w 2 próbkach pobranych z głęb. 3412,0 i 3666,6 m, zawierających zmienną ilość materii organicznej (odpowiednio 0,1 i 1,3% planimetrycznej powierzchni). Hłowce kambru środkowego przeanalizowano w 3 próbkach pochodzących z interwału głęb. 3079,3–3231,5 m. Zawierają one od 0,2 do 0,4% materii organicznej, której źródłem (podobnie jak w przypadku kambru dolnego) są niewątpliwie lipidy pochodzące od alg bentonicznych, redukcyjne bakterie siarkowe oraz zwitrynityzowane szczątki trylobitów uznawane za najstarsze zooklasty. Stanowią one wraz ze stałymi bituminami i fytoklastami grupę składników witrinitopodobnych (McKirdy, Kantsler, 1980), będących podstawą mikrokomponentów

Tabela 40

Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach ediakaru–karbonu

Microscopical analysis of the organic matter dispersed in Ediacaran–Carboniferous deposits

Stratygrafia	Głębokość [m]	Litologia	Zawartość MO [%]	Witrynit, wtp*, ** [%]	Inertynit [%]	Liptynit [%]	SB [%]	R_o [%]	Zakres pomiarów [%]	Liczba pomiarów
Karbon baszkir	553,8	mlc	2,00	95	5			0,57	0,43–0,67	80
	579,0	wkł. węgla		70	10	20		0,60	0,46–0,68	85
	719,9	ilc, psc	2,50	70	10	20		0,63	0,47–0,73	70
	780,2	mlc	2,90	80	5	15		0,66	0,51–0,75	80
Karbon serpuchow	920,2	wkł. węgla		85	15			0,75	0,62–0,84	60
	1080,2	mlc	6,50	40	10	50		0,76	0,63–0,87	70
Karbon wizen	1253,0	mlc	0,60	60	20	20		0,75	0,64–0,92	66
Dewon górny	1475,6	mlc	0,20	65*	10	15	10	0,76	0,63–0,95	35
	1577,0	mlc	0,20	70*	10	10	10	0,75	0,62–0,94	34
	1687,7	wap	0,20	70*	15	5	10	0,80	0,67–0,98	38
	1925,2	wap	0,20	75*	5		20	0,97	0,73–1,08	36
	2013,5	wap	0,10	70*	5		25	1,05	0,92–1,28	32
Dewon dolny	2043,2	wap	0,30	70*	5	5	20	1,00	0,95–1,27	30
	2365,2	wap	0,20	75*	5		20	1,03	0,92–1,23	24
Sylur przydol	2475,0	ilc, psc	0,50	70*	10		20	1,02	0,82–1,19	32
	2581,0	ilc	0,50	60*	15		25	1,07	0,86–1,18	34
Sylur ludlow	2805,8	ilc	1,10	65*	5		30	1,05	0,92–1,18	30
Sylur wenlok	2935,0	ilc	1,60	60*	10		30	1,13	0,96–1,27	38
Ordowik karadok	2983,5	ilc	1,00	60*	15		25	1,23	1,00–1,44	35
Ordowik arenig	3016,0	wap	0,30	70*			30	1,32	1,06–1,48	34
Ordowik tremadok	3036,5	mlc, psc	0,40	45*	15		40	1,22	1,00–1,45	40
Kambr środkowy	3079,3	ilc	0,40	30*			70	1,40	1,15–1,62	35
	3162,5	ilc	0,40	40*			60	1,28	1,05–1,44	44
	3231,5	ilc	0,20	100*				1,28	1,04–1,45	36
Kambr dolny	3412,0	psc	0,10	100*				1,50	1,30–1,72	30
	3666,6	psc	1,30	100*				1,80	1,32–2,24	36
Ediakar	3727,0	psc	2,00	100**				2,30	1,80–2,75	55
	3804,0	psc	1,50	100**				2,45	1,72–2,87	35
	3825,0	psc	1,10	100**				2,46	1,80–2,85	53

wtp* – materiał witrynitopodobny (zooklasty), wtp** – fytoklasty; psc – piaskowce, mlc – mułowce, ilc – iłowce, wap. – wapienie; SB – stałe bituminy; MO – zawartość materii organicznej określona metodą planimetrowania; witrynit, inertynit, liptynit, SB – procentowy udział w składzie materii organicznej

wtp* – vitrinite-like matter (zooclasts), wtp** – phytoclasts; psc – sandstone, mlc – madstone, ilc – claystone, wap. – limestone; SB – Solid Bitumen; MO – organic matter contents determined by a planimetric method; vitrinite, inertinite, liptinite, SB – percentage distribution in the organic matter content

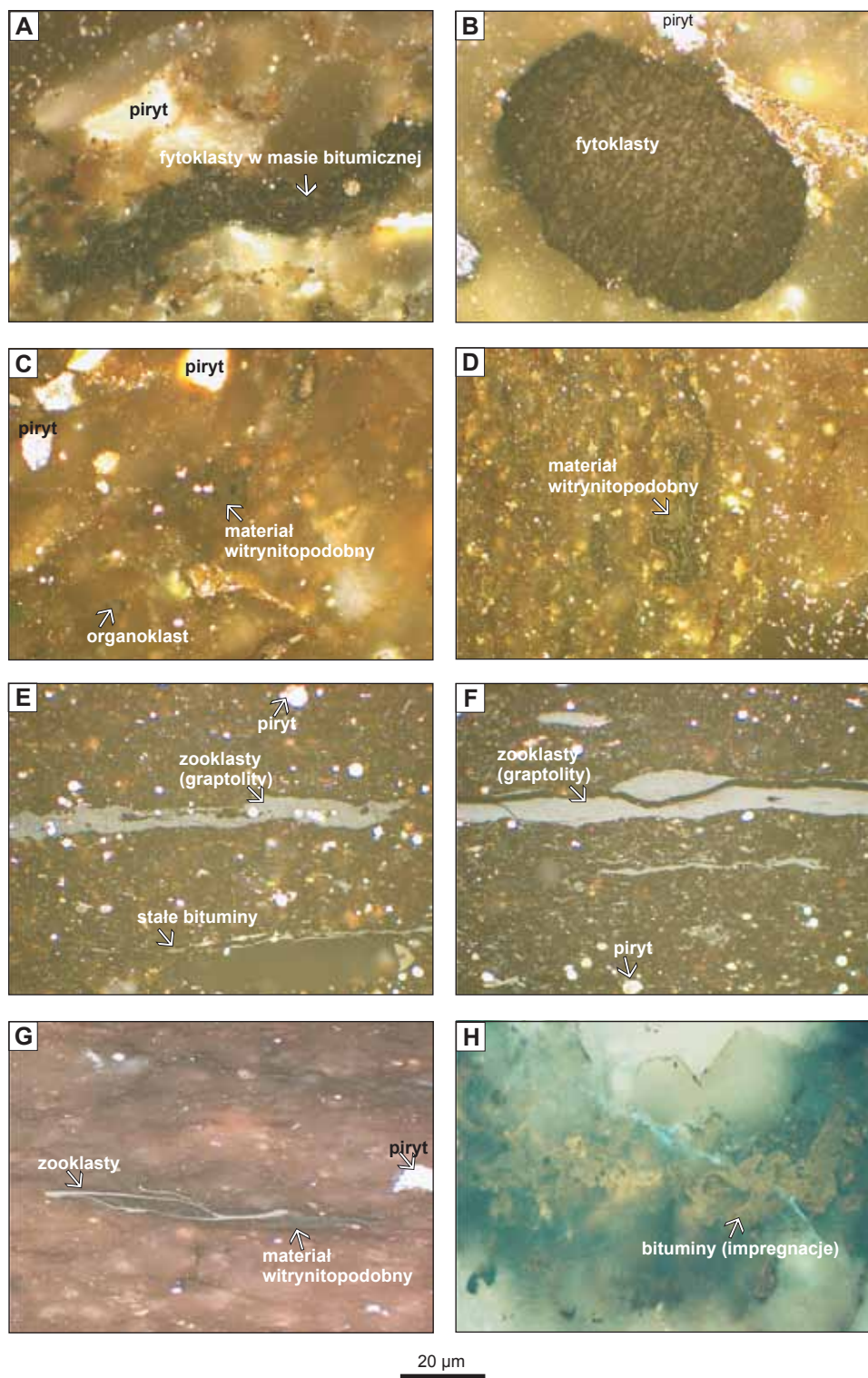


Fig. 31. Materia organiczna w utworach ediakaru–dewonu dolnego

A – ediakar; głęb. 3727,0 m; światło białe, imersja. **B** – ediakar; głęb. 3804,0 m; światło białe, imersja. **C** – kambr dolny; głęb. 3666,6 m; światło białe, imersja. **D** – kambr środkowy; głęb. 3162,5 m; światło białe, imersja. **E** – ordowik (karadok); głęb. 2983,5 m; światło białe, imersja. **F** – sylur (wenlok); głęb. 2935,0 m; światło białe, imersja. **G** – dewon dolny; głęb. 2043,2 m; światło białe, imersja. **H** – dewon dolny; głęb. 2043,2 m; światło UV, imersja

Organic matter in the Ediacaran–Lower Devonian deposits

A – Ediacaran; depth 3727.0 m; white light, immersion. **B** – Ediacaran; depth 3804.0 m; white light, immersion. **C** – Lower Cambrian; depth 3666.6 m; white light, immersion. **D** – Middle Cambrian; depth 3162.5 m; white light, immersion. **E** – Ordovician (Caradoc); depth 2983.5 m; white light, immersion. **F** – Silurian (Wenlock); depth 2935.0 m; white light, immersion. **G** – Lower Devonian; depth 2043.2 m; white light, immersion. **H** – Lower Devonian; depth 2043.2 m; UV light, immersion

organicznych analizowanych poziomów utworów kambryjskich (fig. 31C, D). Występują one w postaci zróżnicowanej wielkości ciał (5–20 µm), często silnie rozdrobnionych i przemieszanych z materiałem ilastym; tworzą asocjacje organiczno-mineralną typu bitumicznego. Obserwuje się również nieliczne impregnacje bituminami słabo fluoryzującymi w kolorze brunatnym.

W analizowanych utworach zaznacza się wyraźna, lecz zmienna ilość mineralizacji siarczkowej wskazującej lokalnie na redukcyjne warunki sedymentacji. Reprezentowana jest ona głównie przez pirit występujący w postaci framboidalnych skupień, izolowanych masywnych ciał oraz epi-genetycznego pirytu impregnującego materiał organiczny.

Ordowik

Utwory klastyczne i węglanowe ordowiku (tremadok, arenig), przebadane w 2 próbkach pobranych z głęb. 3016,0–3036,5 m, są ubogie w materię organiczną stanowiącą zaledwie 0,3–0,4% planimetrowanej powierzchni próbek. Wyraźnie wzbogacone (1,0%) w materiał organiczny są utwory ilaste karadoku z głęb. 2983,5 m (tab. 40). Głównym składnikiem analizowanych osadów, stanowiącym 45 do 70% wszystkich komponentów organicznych, są zróżnicowanej wielkości (10–40 µm) zooklasty (głównie graptolity) oraz soczewkowate ciała i cienkie laminy stałych bituminów (25–40%) (fig. 31E). Obserwuje się również macerały inertynitu (0–15%) reprezentowane najczęściej przez sfuzynityzowane szczątki organiczne.

Lokalnie występują nieliczne impregnacje bituminami tworzącymi rozmyte smugi fluoryzujące w kolorze pomarańczowym i brunatnym.

Sylur

Utwory ilaste syluru (wenlok–przydol), występujące na głęb. 2475,0–2935,0 m, charakteryzują się niezbyt liczną zawartością materii organicznej w osadach najwyższego syluru (0,50% planimetrowanej powierzchni próbek) i wyraźnie wyższą jej koncentracją (1,1–1,6%) w poziomach starszych (wenlok, ludlow) (tab. 40).

Podstawowym mikroskładnikiem organicznym analizowanego kompleksu są szczątki graptolitów oraz stałe bituminy/ bitumin, stanowiące odpowiednio 60–70% i 20–30% składników organicznych w osadzie (fig. 31F). Udział macerałów inertynitu wynosi od 5 do 15%.

W utworach syluru, podobnie jak w utworach starszych, brak pierwotnych macerałów liptynitu (np. alg), co niewątpliwie jest związane z ich stopniem dojrzałości termicznej. Zaznacza się jedynie obecność bituminów infiltrujących skałę. Wypełniają one częściowo przestrzenie porowe lub tworzą smugi wzdłuż szczelin spękań. Bituminy fluoryzują ze zmienną intensywnością w barwach żółtej i żółto-pomarańczowej.

Dewon

Utwory dewonu (dolnego i górnego) przeanalizowano w 7 próbkach węglanów i mułowców z interwału głęb. 1475,6–2365,2 m. Utwory te są bardzo ubogie w materię organiczną, której zawartość zmienia się w niewielkim zakresie 0,1–0,3% planimetrowanej powierzchni próbek (tab. 40).

Dewońska materia organiczna jest słabo zróżnicowana pod względem genetycznym. Reprezentują ją mikrokomponenty wityrynitopodobne o cechach optycznych wityrynit, stanowią one 65–75% materii organicznej w osadzie (organoklasty). Pozostałą część materii organicznej stanowią stałe bituminy 10–25%. Ich obecność jest związana ze szczelinami oraz ilastymi przeławieniami węglanów.

W całym profilu utworów dewonu występują sfuzynityzowane szczątki organiczne (5–10%). W stropowych partiach utworów dewonu górnego obserwuje się niezbyt liczny materiał lipidowy reprezentowany przez alginity, liptodetrynity oraz drobne ciała bitumiczne (fig. 31G, H, 32A, B).

Karbon

Utwory karbonu (baszki, serpucho i wizen) przebadano w 5 próbkach osadów klastycznych oraz 2 wkładkach węglowych z interwału głęb. 553,8–1253,0 m. Zawierają one bogaty (z wyjątkiem próbki utworów wizen) materiał organiczny typu humusowego. Stanowi on 2,0–6,5% planimetrowanej powierzchni próbek (tab. 40).

Najliczniej reprezentowanym składnikiem materii organicznej (50–95%) w analizowanym kompleksie karbońskim jest wityrynit występujący prawie wyłącznie jako kolotelinit (fig. 32C–H). Tworzy on zazwyczaj wydłużone soczewki oraz laminy, często spękane, czasami ma postać gniazdowych skupień w porach skały. Obserwuje się również okruszy wityrynit o wielkości dochodzącej do 300 µm (wityryt) oraz drobne ziarna (5–20 µm) wityrodetrynitu, pochodzące zazwyczaj z redepozycji. Materiał wityrynitowy stanowi często masę podstawową zawierającą macerały liptynitu ułożone równolegle do warstwowania skały (klaryt) lub liptynitu i inertynitu (trimaceryt). Sporadycznie występuje w osadzie telinit o różnym stopniu zachowania budowy komórkowej. Światła komórek najczęściej są wypełnione rezynitem lub minerałami ilastymi. Macerały grupy inertynitu stanowią 5–20% materii organicznej w skałę; najliczniej są reprezentowane przez fuzynity, semifuzynity oraz inertodetrynity. Fuzynity występują zarówno jako macerały *in situ*, jak i redeponowane. Tworzą zróżnicowanej wielkości okruszy, soczewki i laminy o grubości od kilku do kilkadziesiąt mikrometrów. Najczęściej są to pokruszone i sprasowane komórki roślinne. Semifuzynity mają zazwyczaj formę masywną, rzadko z zachowaną strukturą komórkową.

Macerały liptynitu stanowią od 0 do 40% składników organicznych w osadzie. Występują najczęściej jako liptodetrynity fluoryzujące w kolorach od żółtego do pomarań-

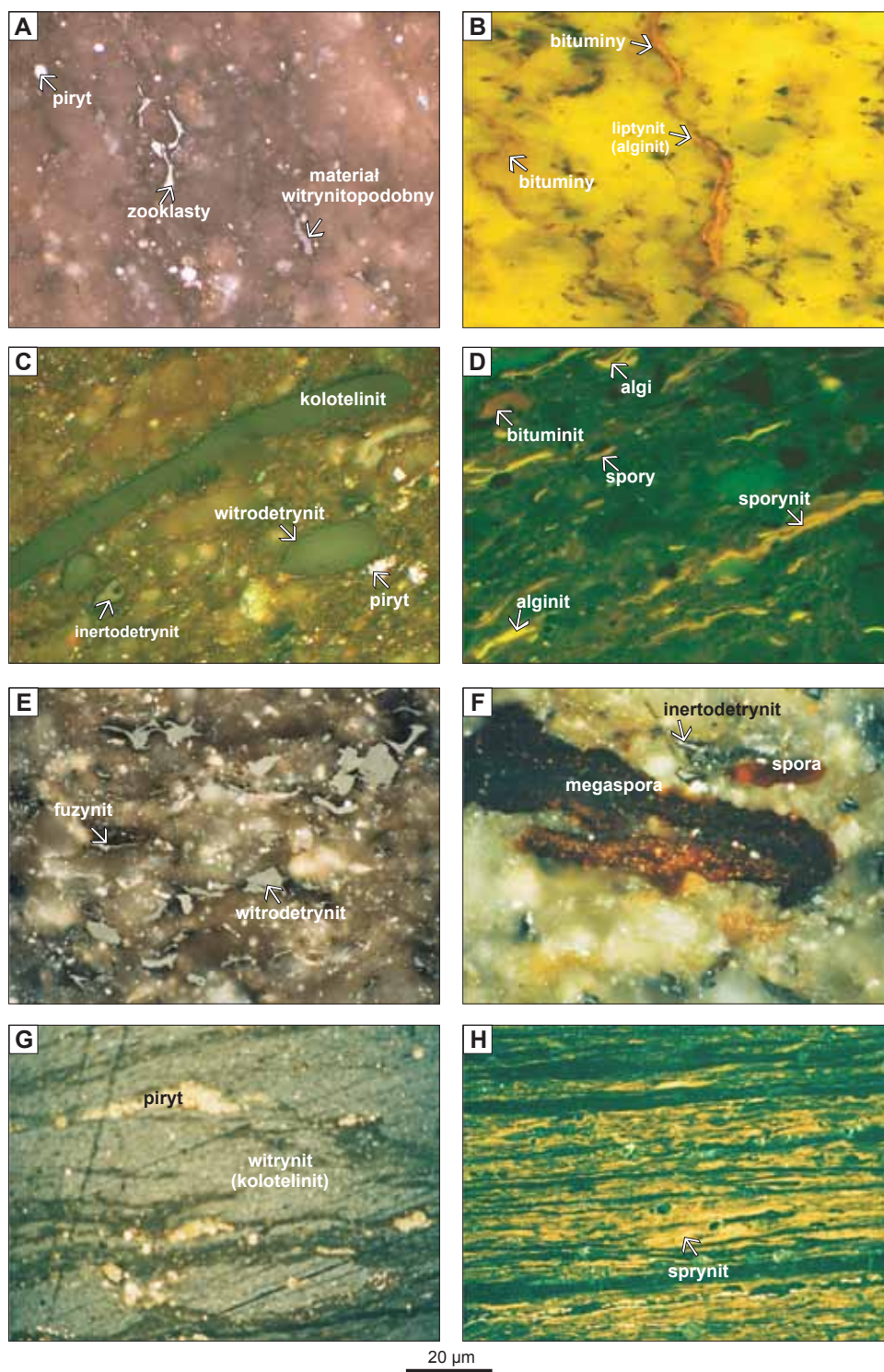


Fig. 32. Materia organiczna w utworach dewonu–karbonu

A – dewon górny; głęb. 1687,7 m; światło białe, imersja. **B** – dewon górny; głęb. 1687,7 m; światło UV, imersja. **C** – karbon (wizen); głęb. 1253,0 m; światło białe, imersja. **D** – karbon (wizen); głęb. 1253,0 m; światło UV, imersja. **E** – karbon (baszkir); głęb. 719,9 m; światło białe, imersja. **F** – karbon (baszkir); głęb. 719,9 m; światło UV, imersja. **G** – karbon (serpuchow); głęb. 920,2 m; światło białe, imersja. **H** – karbon (serpuchow); głęb. 920,2 m; światło UV, imersja

Organic matter in the Devonian–Carboniferous deposits

A – Upper Devonian; depth 1687.7 m; white light, immersion. **B** – Upper Devonian; depth 1687.7 m; UV light, immersion. **C** – Carboniferous (Visean); depth 1253.0 m; white light, immersion. **D** – Carboniferous (Visean); depth 1253.0 m; UV light, immersion. **E** – Carboniferous (Bashkirian); depth 719.9 m; white light, immersion. **F** – Carboniferous (Bashkirian); depth 719.9 m; UV light, immersion. **G** – Carboniferous (Serpukhovian); depth 920.2 m; white light, immersion. **H** – Carboniferous (Serpukhovian); depth 920.2 m; UV light, immersion

czowo-brunatnego. Tworzy on w osadzie (lokalnie w masie ilasto-organicznej typu sapropelowego) drobne ziarna, strzępki i soczewki. Obok liptodetrynitów najliczniej reprezentowanymi macerałami liptynitowymi są sporynit i kutynit.

Sporynit jest zbudowany z dobrze zachowanych mikro- i makrospor oraz z ich fragmentów. Barwy fluorescencyjne sporynitów w badanych osadach zmieniają się od jasnożółtej po pomarańczowo-brunatną. Kutynit występuje najczęściej

w formie falistych lamin i wstążek różnej długości. Charakteryzuje się on wyraźnymi barwami fluorescencyjnymi w różnych odmianach koloru żółtego.

W mułowcach wizenu obserwuje się obecność asocjacji ilasto-organicznej typu bitumicznego występującej w postaci lamin oraz gniazdowych wypełnień wolnej przestrzeni w skale. Fluoryzuje ona z różną intensywnością w kolorze oliwkowo-żółtym.

DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ

Dojrzałość termiczną materii organicznej określono metodą pomiaru zdolności odbicia światła syngenetycznych składników witynitopodobnych, w utworach ediakaru–syluru oraz dewonu, a także macerałów witynitów *in situ* w utworach karbonu.

Oznaczona tą metodą średnia wartość współczynnika refleksyjności ($%R_o$) wzrasta dość regularnie wraz z głębokością pograżenia osadów od 0,57% na głęb. 553,8 m (karbon–baszkir) do 2,46% na głęb. 3825,0 m (ediakar), wskazując na przejście od stadium dojrzałości odpowiadające wczesnej fazie generowania ropy naftowej po fazę przejrzalą (tab. 40; fig. 33). Dane te świadczą o wzrastającej maksymalnej paleotemperaturze diagenety osadów w analizowanym profilu od 60 do ponad 200°C (Bostic, 1973; Gaupp, Batten, 1985).

Stopień dojrzałości termicznej utworów ediakaru z głęb. 3727,0–3825,0 m odpowiada fazie tzw. przejrzalej, w której mogą być generowane jedynie gazy suche wysokometanowe. Średnia wartość współczynnika refleksyjności tzw. materiału witynitopodobnego zmienia się w niewielkim zakresie 2,30–4,6% R_o , przy rozrzucie skrajnych, pomierzonych wartości 1,72–2,87% R_o (fig. 34C).

Uzyskane dane wskazują na maksymalne paleotemperatury diagenety najstarszych analizowanych utworów przekraczające 200°C.

Materia organiczna z utworów kambru (dolnego i środkowego) z głęb. 3079,3–3666,6 m charakteryzuje się średnią zdolnością refleksyjną zmieniającą się w granicach 1,28–1,80% R_o , co odpowiada głównej fazie generowania gazów (fig. 33, 34B, C). Zakres pomierzonych wartości współczynnika refleksyjności waha się od 1,04 do 2,24% R_o , wskazując na maksymalne paleotemperatury osiągające 130–190°C.

Utwory ordowiku z głęb. 2983,5–3036,5 m są słabiej przeobrażone od poprzednio omawianych. Skrajne wartości współczynnika refleksyjności wynoszą 1,00–1,48% R_o , przy średnich 1,22–1,32% R_o (fig. 33, 34B). Dane te wskazują na wczesną fazę generowania gazów (gazy mokre i kondensaty) oraz maksymalne paleotemperatury diagenety rzędu 130–140°C.

Materia organiczna występująca w utworach syluru z głęb. 2475,0–2983,5 m znajduje się w późnej fazie generowania ropy naftowej z możliwością generowania gazów mokrych i kondensatów. Wykazuje ona średnią refleksyjność rzędu 1,02–1,13% R_o , przy czym zakres pomiarów zmienia się w granicach 0,82–1,27% R_o (fig. 33, 34B). Maksymalne paleotemperatury diagenety utworów sylurskich wynosiły najprawdopodobniej 100–130°C.

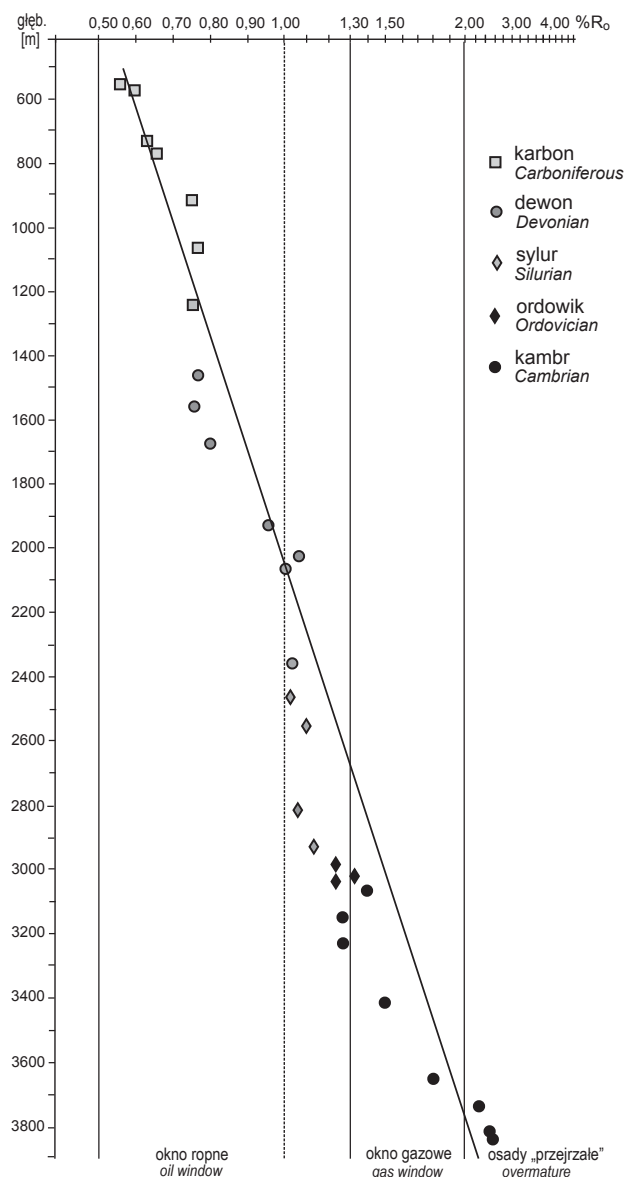


Fig. 33. Zmienność stopnia dojrzałości materii organicznej w profilu osadów ediakaru–karbonu

Values of vitrinite reflectance index versus depth in the profile of the Ediacaran–Carboniferous deposits

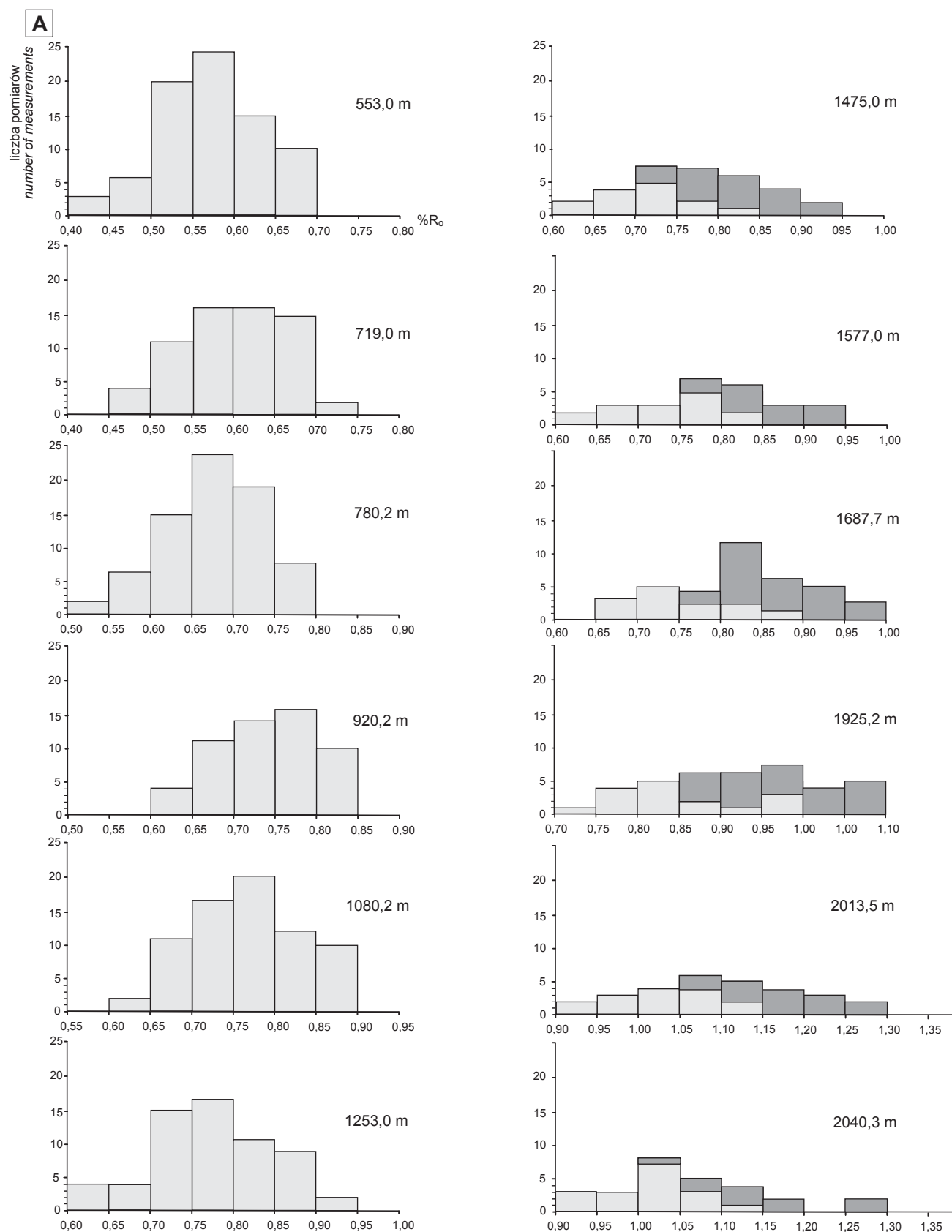


Fig. 34A–C. Wartości współczynnika refleksyjności (% R_o) pomierzone na maceralach wityrinitu oraz materiale wityrinitopodobnym w utworach ediakaru–karbonu

A–C. Reflectivity index (% R_o) measured on vitrinite and vitrinite-like macerals in the Ediacaran–Carboniferous deposits

Fig. 34 cd.

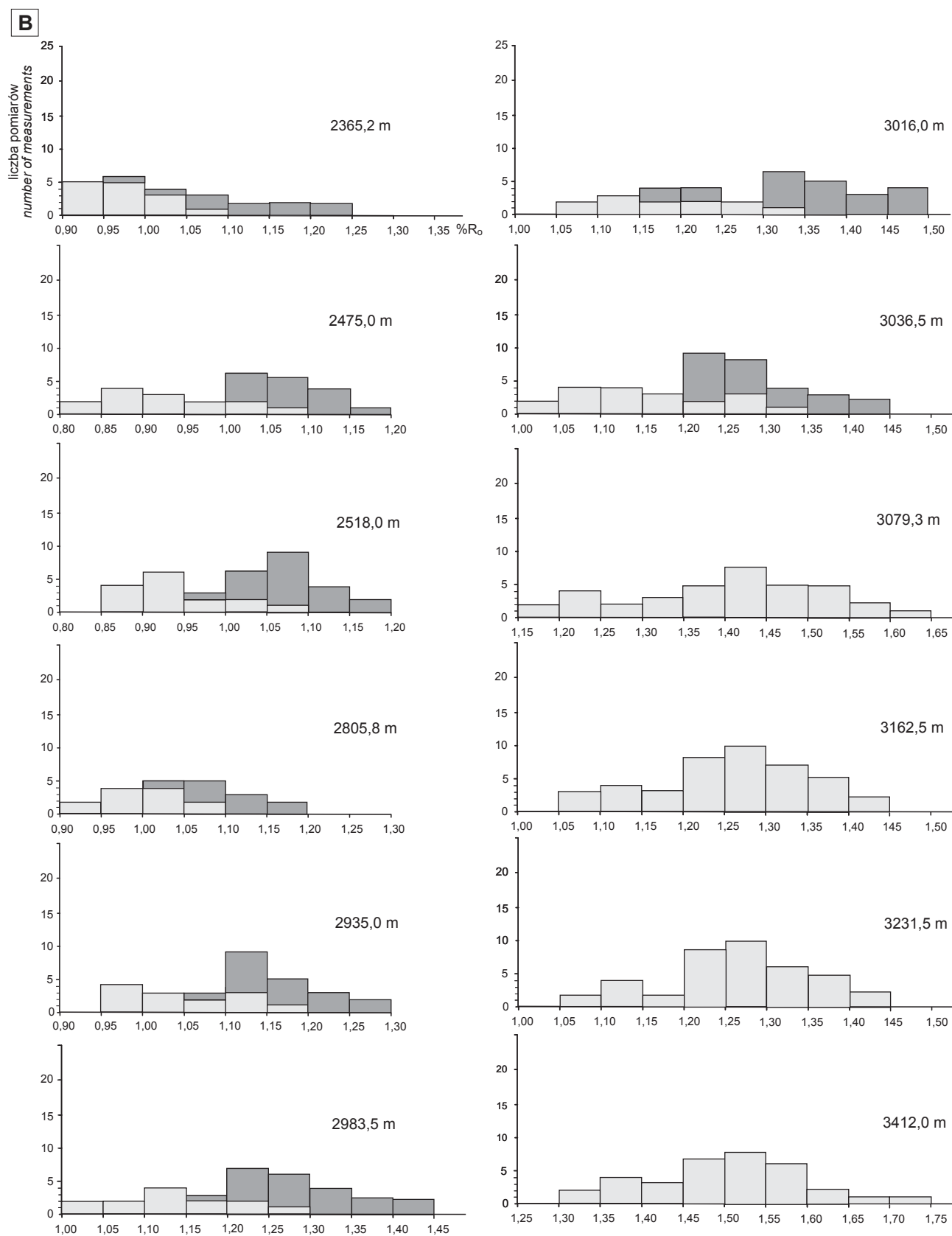
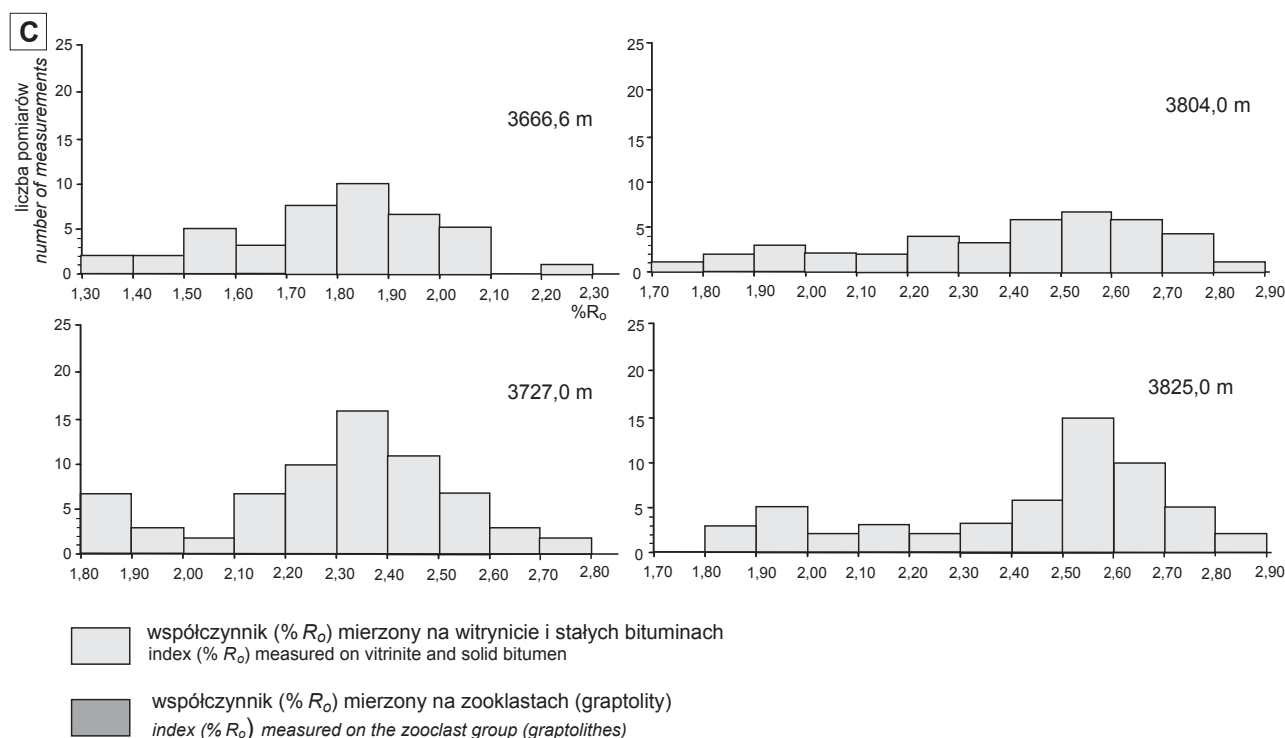


Fig. 34 cd.



Utwory dewonu (dolnego i górnego) z interwału głęb. 1475,6–2365,2 m znajdują się w głównej i późnej fazie generowania ropy naftowej. Materia organiczna w nich rozproszona charakteryzuje się wyraźnym wzrostem średniej wartości współczynnika refleksyjności od 0,75 do 1,03%, przy pomierzonych wartościach skrajnych zmieniających się od 0,62 do 1,28% R_o (fig. 33, 34A, B). Znaczny rozrzut pomiarów w obrębie jednej próbki jest związany, podobnie jak w przypadku utworów starszych, ze zjawiskiem anizotropii. Powyższe dane wskazują na maksymalne paleo-

temperatury diagenety osadów dewońskich rzędu 80–110°C.

Utwory karbonu (baszki, serpucho) z interwału głęb. 553,8–1253,0 m zawierają bogaty materiał witynitowy w stadium dojrzałości odpowiadającym głównej fazie generowania ropy naftowej i średnim współczynnikiem refleksyjności wzrastającym wraz z głębokością pograżenia od 0,57 do 0,76% R_o (fig. 33, 34A). Pomierzone skrajne wartości współczynnika R_o zmieniają się w granicach 0,43–0,92%, wskazując na maksymalne paleotemperatury diagenety 60–90°C.

PODSUMOWANIE

Analizowany kompleks utworów paleozoicznych o wieku karbon górny–kambr dolny zawiera zmienną ilość materii organicznej (od 0,1 do 7,5% planimetrowanej powierzchni próbki).

Materia organiczna jest najliczniej (2,0–7,5%) reprezentowana w utworach karbonu (baszki, serpucho), a jego głównym składnikiem jest materiał humusowy, zbudowany z trzech podstawowych grup maceralnych: witynit, liptynit i inertynit.

Najuboższe w składniki organiczne, reprezentowane przez macerały witynitopodobne (stałe bituminy i zooklasty) oraz impregnacje bitumiczne, są utwory dewonu (dolnego i środkowego), zawierające 0,1–0,3 % materii organicznej.

Utwory dolnego paleozoiku i neoproterozoiku (sylur–ediakar) charakteryzują się zmienną zawartością kompo-

nentów organicznych (0,1–2,0%), przy czym najwyższe koncentracje (1,1–2,0%) występują w utworach najstarszych (ediakar) oraz pojedynczych poziomach ordowiku i syluru. Głównym składnikiem są graptolity i stałe bituminy (ordowik, sylur) oraz fytoklasty (kambr, ediakar).

Dojrzałość termiczna materii organicznej w profilu pionowym badanego kompleksu utworów wyraźnie wzrasta wraz z głębokością pograżenia od 0,57% R_o na głęb. 553,0 m (baszki) do 2,46% R_o na głęb. 3825,0 m (ediakar). Odpowiada to przejściu od głównej fazy generowania ropy naftowej (dewon górny–karbon), przez fazę generowania gazów mokrych i kondensatów (dewon dolny–sylur), główną fazę generowania gazów (kambr–ordowik), po fazę przejrzalą (ediakar).

Ewa KLIMUSZKO

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MATERII ORGANICZNEJ

Podstawowe badania geochemiczne materii organicznej w otworze wiertniczym Terebin IG 5 przeprowadzono dla utworów kambru dolnego i środkowego, ordowiku (tremadok i kat), syluru (wenlok, ludlow i przydol), dewonu dolnego i górnego, karbonu (wizen, serpuchow, baszkir i westfal).

Wykonano oznaczenia zawartości węgla organicznego, ilościowe oznaczenie bituminów, podział bituminów na poszczególne frakcje (węglowodory nasycone, aromatyczne, asfalteny i żywice), a także oznaczenie potencjału oksyda-

cyjno-redukcyjnego skały (Eh). Szczegółowe badania frakcji węglowodórów nasyconych metodą chromatografii gazowej, pozwalające na oznaczenie zawartości poszczególnych n-alkanów i węglowodórów izoprenoidowych, przeprowadzono dla wytypowanych próbek z badanych utworów.

Badania biomarkerów, określające typ genetyczny, stopień przeobrażenia i środowisko depozycji materii organicznej w rozszerzonym zakresie były przeprowadzone jedynie dla nielicznych próbek z utworów ordowiku, syluru, dewonu górnego i karbonu dolnego.

ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

W utworach kambru dolnego w profilu otworu Terebin IG 5 zawartość węgla organicznego (pojedyncza próbka) jest mała – 0,1%, co sugeruje, że te osady są „biednymi” skałami do generowania węglowodórów (tab. 41, fig. 36). Bardzo mała jest też w tych utworach ilość bituminów, w których udział węglowodórów wynosi 14%, natomiast więcej jest żywic i asfaltenów. W węglowodorach przeważają węglowodory nasycone nad węglodorami aromatycznymi (tab. 41, fig. 36).

W profilu utworów kambru środkowego zawartość węgla organicznego jest zróżnicowana i wynosi 0,10–0,40% (fig. 35). Ogólnie należy przyjąć, że utwory kambru środkowego w tym otworze są „biednymi” skałami macierzystymi do generowania węglowodórów. Zawartość bituminów w tych utworach jest także mała (tab. 41), a udział w nich węglowodórów jest wyższy niż w utworach kambru dolnego. Zawartość żywic i asfaltenów jest wysoka (tab. 41, fig. 36). We frakcji węglowodórów przeważają węglowodory aromatyczne nad nasyconymi (fig. 36).

W utworach ordowiku dolnego (tremadok) ilość węgla organicznego jest zróżnicowana, waha się od 0,40 do 1,12% (tab. 41, fig. 35). Wyższa zawartość węgla występuje w spągu utworów i zmniejsza się ku stropowi. Ze względu na ilość węgla organicznego w tych utworach można je określić jako „dobre” skały macierzyste do generowania węglowodórów w spągu (pojedyncza próbka) i „biedne” skały w wyższych partiach. Zawartość bituminów w tych utworach jest mała (tab. 41). Udział węglowodórów w tych bituminach także jest zróżnicowany – od 60,7% w spągu do 35,0% w wyższych partiach utworów; udział żywic i asfaltenów jest odwrotny. Ogólnie w składzie węglowodórów przeważają węglowodory nasycone nad węglodorami aromatycznymi (fig. 36). W przypadku dużej ilości węglowodórów w utworach ilość węglowodórów nasyconych jest bardzo duża (tab. 41).

W utworach wapiennych ordowiku (darriwil = lanwirn) występuje niewielka ilość węgla organicznego (0,25%), co pozwala określić te utwory jako „słabe” skały do generowania węglowodórów (tab. 41, fig. 35). Zawartość bitumi-

nów w tych utworach jest bardzo mała – 0,006%. Udział węglowodórów w bituminach jest mały, za to duży jest udział żywic i asfaltenów. W składzie węglowodórów związki aromatyczne przeważają nad węglodorami nasyconymi (tab. 41, fig. 36).

W utworach ordowiku z górnych części interwału (katu) zawartość węgla jest zróżnicowana – od 0,10% w spągu do 0,41% w stropie. Wapienie zalegające w stropie można uznać za „dobre” skały macierzyste do generowania węglowodórów, pozostałe utwory są „biednymi” skałami macierzystymi. Zawartość bituminów w tych utworach jest mała (tab. 41). Udział węglowodórów w bituminach jest nieduży; stosunkowo duży jest udział żywic i asfaltenów (fig. 36). Skład węglowodórów jest zmienny (tab. 41, fig. 36).

W profilu utworów syluru (wenlok) oznaczona ilość węgla wynosi od 0,40 do 1,75% (tab. 41). Utwory te są „dobrymi” skałami macierzystymi do generowania węglowodórów (fig. 35). Zawartość bituminów jest również zmienna, mała ilość bituminów współwystępuje z małą ilością węgla organicznego, natomiast wyższą zawartość bituminów oznaczono w utworach bogatych w węgiel (tab. 41). Udział węglowodórów jest duży, mały jest udział żywic i asfaltenów. W składzie węglowodórów dominują węglowodory nasycone nad węglodorami aromatycznymi (fig. 36). Uwzględniając duży udział węglowodórów w tych bituminach, przeważającą ilość węglowodórów nasyconych i wysoką wartość współczynnika migracji, można uznać, że związki te są epigenetyczne z osadem (Gondek, 1980). W ilowcach ludlowu zawartość węgla organicznego jest zróżnicowana – od 0,42 do 0,84%, co pozwala określić te utwory jako „biedne” i „słabe” skały macierzyste do generowania węglowodórów. Ilość bituminów w tych utworach jest niewielka (0,049–0,087%), udział węglowodórów w nich jest znaczny, natomiast mały jest udział żywic i asfaltenów (tab. 41, fig. 36). W składzie węglowodórów dominują węglowodory nasycone nad węglodorami aromatycznymi (fig. 36). Duży udział węglowodórów w tych bituminach, przeważającą ilość węglowodórów nasyconych

Tabela 41

Dane geochemiczne z materii organicznej
Geochemical data for the organic matter

Głębokość [m]	Stratygrafia	Litologia	Zawartość bituminów [%]	Zawartość Corg. [%]	Eh [mV]	Zawartość % węglowodorów w bituminach	Zawartość % węglowodorów w skale *	Zawartość % węglowodorów nasyconych w węglowodorach	Zawartość % węglowodorów arom. w węglow.	Zawartość % żywicy i asfaltów	Współczynnik migracji *
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
522	Cw	mlc	0,003	0,40	703						
524,6	Cw	psc	0,024	2,40	687	11	0,003	6	5	89	0,001
527,8	Cb	psc	0,002	0,10	651						
532	Cb	psc	0,022	0,20	637	27	0,006	14	13	73	0,030
534,7	Cb	psc	0,034	0,80	621	13	0,004	7	6	87	0,005
538,5	Cb	psc	0,083	3,60	613	6	0,005	2	4	94	0,001
539,9	Cb	psc	0,012	0,30	638	27	0,003	13,5	13,5	73	0,010
542,1	Cb	mlc	0,064	2,30	634	17	0,011	5	12	83	0,005
545,9	Cb	psc	0,003	0,10	624						
547,2	Cb	wkl. w	4,260	64,50		11	0,469	4	7	89	0,007
542,7	Cb	mlc	0,195	5,20	658	7	0,014	2	5	93	0,003
550,7	Cb	psc	0,003	0,10	611	48	0,001	26	22	52	0,010
551,3	Cb	psc	0,003	0,30	606	48	0,001	26	22	52	0,010
554,8	Cb	mlc	0,018	1,60	621	35	0,006	19	16	65	0,004
555,5	Cb	wkl. w	0,760	65,10							
559	Cb	mlc	0,015	0,80	618	30	0,004	17	13	70	0,005
562,1	Cb	wap	0,179	2,30	583	12	0,021	3	9	88	0,009
562,2	Cb	wkl. w	6,060	61,90		11	0,667	2	9	89	0,011
566	Cb	psc	0,011	0,80	604	26	0,003	12	10	74	0,004
568,7	Cb	wkl. w	4,720	56,00		14	0,660	4	10	86	0,012
569,1	Cb	ilc	0,074	2,30	627	10	0,007	5	5	90	0,003
575,25	Cb	wkl. w	4,270	65,00							
576	Cb	ilc	0,018	0,40	617	28	0,005	17	11	72	0,012
579,3	Cb	wkl. w	4,790	61,20		15	0,718	2	13	85	0,012
579,5	Cb	mlc	0,254	16,00	649	17	0,043	9	8	83	0,003
579,6	Cb	wkl. w	4,520	65,50		8	0,362	2	6	92	0,006
580,15	Cb	wkl. w	5,730	67,50		13	0,745	3	10	87	0,011
587,15	Cb	wkl. w	2,250	41,60		20	0,450	3	17	80	0,011
590,6	Cb	mlc	0,059	2,70	605	7	0,041	3	17	93	0,015
594,9	Cb	wkl. w	4,890	71,10		12	0,587	3	9	88	0,008
595,5	Cb	mlc	0,038	1,30	661	15	0,006	8	7	85	0,005
599,3	Cb	mlc	0,045	1,90	623	40	0,018	21	19	60	0,009

Tabela 41 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
599,4	Cb	wkl. w	4,120	55,80							
609,4	Cb	mlc	0,031	0,60	624	21	0,006	5	15	79	0,010
615,9	Cb	wkl. w	6,810	65,50		15	1,021	6	9	85	0,016
622	Cb	mlc	0,033	1,70	652	15	0,005	6	9	85	0,003
622,4	Cb	wkl. w	5,450	56,50		13	0,708	4	9	87	0,012
632,45	Cb	wkl. w	7,070	68,20		12	0,848	3	9	88	0,012
632,7	Cb	mlc	0,676	16,20	623	20	0,135	9	11	80	0,008
660	Cb	mlc	0,012	0,20	620	29	0,003	18	11	71	0,008
663,4	Cb	psc	0,007	0,40	622	47	0,003	20	27	53	0,008
667,7	Cb	wkl. w	7,110	47,70		15	1,066	5	10	85	0,022
680,3	Cb	ilc	0,005	0,70	602	71	0,004	53	18	29	0,006
683,6	Cb	psc	0,043	0,70	666	19	0,008	9,5	9,5	81	0,011
684,2	Cb	wkl. w	6,100	63,80		10	0,610	3	7	90	0,010
690,2	Cb	mlc	0,058	2,30	667	14	0,008	6	8	86	0,003
696,1	Cb	psc	0,064	2,30	639	7	0,004	3	4	93	0,002
719,1	Cb	psc	0,072	2,50	636	10	0,007	5	5	90	0,003
766,8	Cb	psc	0,182	7,70	646	16	0,029	6	10	84	0,004
779,7	Cb	psc	0,061	2,90	590	12	0,007	7	5	88	0,002
830,7	Cb	wkl. w	3,040			14	0,426	3	11	86	
831,0	Cb	wkl. w	7,160	68,90		11	0,788	3	8	89	0,011
835,85	Cs	wkl. w	5,580	61,00		9	0,502	2	7	91	0,008
838,8	Cs	wkl. w	5,360	70,20		11	0,590	3	8	89	0,008
839	Cs	ilc	0,413	14,20	618	29	0,120	11	18	71	0,008
903,9	Cs	wkl. w	6,630	65,10		5	0,331	2	3	95	0,005
1160,0	Cs	mlc	0,019	0,26		24,3	0,004	19,7	4,6	75,7	0,015
1234,2	Cv	mlc	0,018	0,38		37,1	0,006	11,9	25,2	62,9	0,041
1384,8	D ₃	wap	0,003	0,07							
1485,5	D ₃	mlc	0,016	0,20		43,1	0,006	26	17,1	56,9	0,030
1612,3	D ₃	wap	0,007	0,03							
2054,0	D ₁	mlc	0,011	0,27							
2420	D ₁	wap	0,017	0,20		62	0,011	48	14	38	0,055
2581,0	Spr	ilc	0,053	0,30		76	0,040	67	9	24	0,133
2581,5	Spr	ilc	0,034	0,51		72	0,024	63,9	8,1	28	0,048
2690,2	Sld	ilc	0,049	0,42							
2739,6	Sld	ilc	0,054	0,62							
2799,0	Sld	ilc	0,087	0,84		73,6	0,064	65,5	8,1	26,4	0,076
2799,7	Sld	ilc	0,050	0,50		76	0,038	66	10	24	0,076
2855,0	Sld	ilc	0,063	0,77							
2855,1	Sld	ilc	0,069	0,73		79	0,055	72,1	6,9	21	0,075

Tabela 41 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2930,2	Sw	ilc	0,047	1,48		74	0,035	59,1	14,9	26	0,024
2935	Sw	ilc	0,010	0,40		61	0,006	51	10	39	0,015
2958,6	Sw	ilc	0,073	1,75		77,2	0,056	70,2	7	22,8	0,032
2958,7	Sw	ilc	0,053	1,73							
2968,0	Ok		0,011	0,41		37,8	0,004	27,5	10,3	62,2	0,010
2977,7	Ok		0,010	0,19							
2983,5	Ok	ilc	0,005	0,10		31	0,002	13	18	69	0,020
3016,0	Odor	wap	0,006	0,25		29	0,002	7	22	71	0,008
3036,5	Ot	psc+ml	0,004	0,40		35	0,001	15	20	65	0,002
3043,6	Ot	ilc	0,010	0,49		35,7	0,004	21,8	13,9	64,3	0,008
3068,9	Ot		0,010	1,12		60,7	0,006	50,4	10,3	39,3	0,005
3164,1	C ₂		0,008	0,40							
3273,0	C ₂	mlc	0,003	0,10		24	0,001	9	15	76	0,010
3412,0	C ₁	psc	0,003	0,10		14	0,001	9	5	86	0,010

Stratygrafia: Cb – karbon, baszkir; Cs – karbon, serpuhow; Cv – karbon, wizen; D₃ – dewon górny, D₁ – dewon dolny; Spr – sylur, przydol; Sld – sylur, ludlow; Sw – sylur, wenlok; Ok – ordowik, kat; Ot – ordowik, tremadok; C₂ – kambr środkowy, C₁ – kambr dolny

Litologia: psc – piaskowiec, mlc – mułowiec, ilc – iłowiec, psc+ml – piaskowiec + mułowiec, ilc+psc – iłowiec + piaskowiec, wap + ml – wapień + mułowiec, wap – wapień, dol – dolomit

współczynnik migracji – stosunek zawartości węglowodorów wysycających w skale do zawartości węgla organicznego w badanej skale

* wg Gondék (1980)

Stratigraphy: Cb – Carbonian, Bashkirian; Cs – Carbonian, Serpukhovian; Cv – Carbonian, Visean; D₃ – Upper Devonian, D₁ – Lower Devonian; Spr – Silurian, Pridoli; Sld – Silurian, Ludlow; Sw – Silurian, Wenlok; Ok – Ordovician, Katian; O – Ot – Ordovician, Tremadocian; C₂ – Middle Cambrian, C₁ – Lower Cambrian

Lithology: psc – sandstone, mlc – mudstone, ilc – claystone, psc+ml – sandstone + mudstone, ilc+ps – claystone + sandstone, wap – limestone, wap + ml – limestone + mudstone, dol – dolomite

* acc. to Gondék (1980)

i wysoka wartość współczynnika migracji sugerują, że podobnie jak w utworach leżących niżej, związki te są epigenetyczne z osadem.

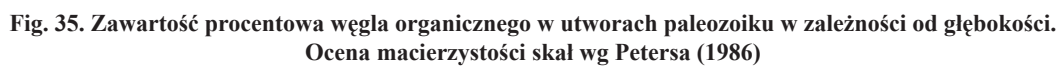
W utworach przydolu zawartość węgla organicznego wynosi od 0,30 do 0,51% (tab. 41, fig. 35), są to więc macierzyste skały biedne do generowania węglowodorów. Zawartość składników labilnych występujących w tych utworach nie jest duża (tab. 41). Udział węglowodorów w bituminach jest duży, wynosi od 72 do 76%. W składzie węglowodorów związki nasycone przeważają znacznie nad związkami aromatycznymi (tab. 41, fig. 36). Wartość współczynnika migracji pozwala przypuszczać, że wysoka zawartość bituminów jest epigenetyczna z osadem (tab. 41).

Średnia zawartość całkowitego węgla organicznego w utworach dewonu dolnego jest niska – od 0,20 do 0,27%. Wapienie dolnej części profilu utworów dewonu można określić jako „dobre” skały macierzyste, natomiast mułowce z jego wyższej części – jako „biedne” skały macierzyste do generowania węglowodorów (tab. 41, fig. 35). Ilość bituminów występujących w tych utworach jest niewielka (tab. 41). W składzie bituminów oznaczonych w wapieniach węglowodory są częste (62%), a frakcja żywici i asfaltenów

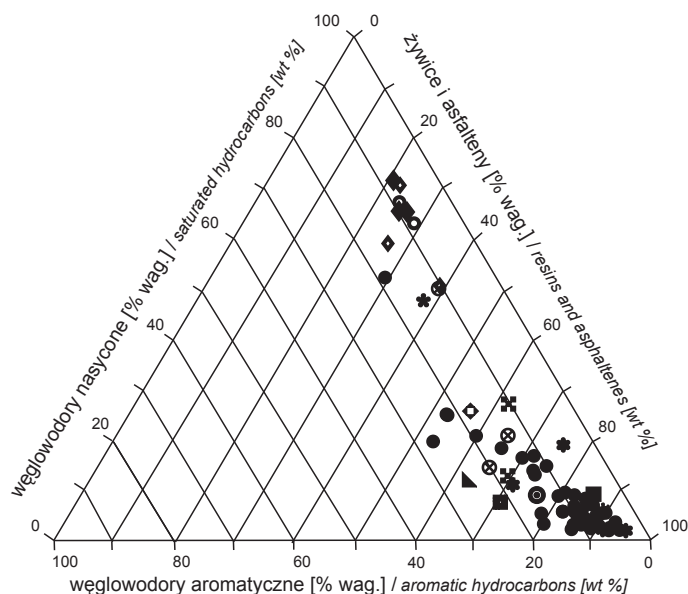
występuje sporadycznie (tab. 41, fig. 36). W składzie węglowodorów związki nasycone przeważają znacznie nad związkami aromatycznymi (tab. 41, fig. 36). Wartość współczynnika migracji pozwala przypuszczać, że duża zawartość bituminów jest epigenetyczna z osadem (tab. 41).

W profilu utworów dewonu górnego występuje duża zmienność sedimentacji, podobna zmienność zaznacza się w oznaczonej zawartości węgla organicznego, w wapieniach występujących w spągu i stropie ilość węgla jest śladowa, natomiast w mułowcach jest nieznacznie wyższa (tab. 41). W całym profilu badane utwory są „biednymi” skałami macierzystymi do generowania węglowodorów. Zawartość bituminów jest również mała lub śladowa (tab. 41). Udział węglowodorów w bituminach jest duży. Przeważają węglowodory nasycone nad węglowodarami aromatycznymi. Wartość współczynnika migracji sugeruje, że wyższa zawartość bituminów jest epigenetyczna z osadem (tab. 41).

Utwory karbonu dolnego (wizenu) zawierają 0,38% węgla organicznego w pojedynczej próbce. Ilość bituminów wydzielonych z tych utworów jest niewielka. We wspomnianych bituminach nieduży udział mają węglowodory,



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



- | | |
|---------------------|------------------------------------|
| * karbon, westfal | <i>Carboniferous, Westphalian</i> |
| ● karbon, baszkir | <i>Carboniferous, Bashkirian</i> |
| ✱ karbon, serpuhow | <i>Carboniferous, Serpukhovian</i> |
| ▲ karbon, wizen | <i>Carboniferous, Visean</i> |
| ◊ dewon górny | <i>Upper Devonian</i> |
| ✱ dewon dolny | <i>Lower Devonian</i> |
| ○ sylur, przydol | <i>Silurian, Pridoli</i> |
| ◆ sylur, ludlow | <i>Silurian, Ludlow</i> |
| ◇ sylur, wenlok | <i>Silurian, Wenlock</i> |
| ■ ordowik, kat | <i>Ordovician, Katian</i> |
| ✱ ordowik, darriwil | <i>Ordovician, Darriwillian</i> |
| ⊗ ordowik, tremadok | <i>Ordovician, Tremadocian</i> |
| ⊙ kambr środkowy | <i>Middle Cambrian</i> |
| ■ kambr dolny | <i>Lower Cambrian</i> |

Fig. 36. Diagram trójkątny składu grupowego bituminów z utworów paleozoiku

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

a znaczny jest udział żywic i asfaltenów (tab. 41, fig. 36). W składzie węglowodorów przeważają węglowodory aromatyczne nad węglowodorami nasyconymi (tab. 41, fig. 36).

Utwory namuru (serpuhow, baszkir) zawierają bardzo zróżnicowaną ilość węgla organicznego. W klastycznych utworach ilość Corg. waha się od 0,10 do 16,0%, ale w profilu utworów występują liczne wkładki węglowe, w których ilość węgla waha się od 41,6 do 71,1%. Ilość bituminów wydzielonych z tych utworów jest również bardzo zróżnicowana w osadach i wynosi od 0,002 do 0,413%. Udział

węglowodorów w tych bituminach jest zróżnicowany, ale ogólnie niewielki – od 5 do 71% w bituminach z wkładek węglowych i w bituminach z klastycznych osadów. Wysoki jest udział żywic i asfaltenów w tych bituminach. Stosunki ilościowe węglowodorów nasyconych i węglowodorów aromatycznych są zmienne w całym profilu utworów namuru (serpuhow, baszkir) (tab. 41, fig. 36).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego dla tych skał pozwala sądzić, że osadzały się one w środowisku silnie redukcyjnym (tab. 41).

ŚRODOWISKO DEPOZYCJI MATERII ORGANICZNEJ, JEJ TYP GENETYCZNY I STOPIEŃ DOJRZAŁOŚCI

Analiza n-alkanów wydzielonych ze spągu utworów ordowiku dolnego (tremadoku) wykazała, że w materii organicznej w dużej ilości występują n-alkany o krótkich łańcuchach węglowych z maksimum zawartości C₁₈, a także dużą ilością n-alkanów C₁₇, C₁₉ i C₂₀. Pozwala to sądzić, że materia organiczna pochodzi z rozkładu bakterii i alg (fig. 37C).

Stosunek zawartości węglowodorów izoprenoidowych pristanu do fitanu wskazuje na utleniające środowisko w basenie sedimentacyjnym we wczesnym ordowiku (Didyk i in., 1978). Stopień przeobrażenia badanej materii organicznej pozwala określić wskaźnik CPI wyliczony z dystrybucji n-alkanów. W tym przypadku wartość wskaźników jest liczona według wzoru przedstawionego przez Kotarbę i in. (1994). Wartość wskaźników CPI_{Tot}, CPI₁₇₋₂₃ i CPI₂₅₋₃₁ jest poniżej jedności, co uniemożliwia określenie stopnia przeobrażenia tej materii (tab. 42).

Krzywa dystrybucji n-alkanów wydzielonych z materii organicznej z wyższej partii utworów tremadoku ma obły kształt bez wyraźnie zaznaczonego maksimum (fig. 37B). Stosunek ilości Pr/Ph wskazuje na redukcyjne warunki środowiska w basenie sedimentacyjnym (tab. 42).

Wartość wskaźników CPI_{Tot}, CPI₁₇₋₂₃ i CPI₂₅₋₃₁, odzworowujących stopień przeobrażenia materii organicznej, wskazuje, że jest słabo przeobrażona, co może być wynikiem zjawiska biodegradacji (tab. 42).

Krzywa dystrybucji n-alkanów z materii organicznej z górnej partii utworów ordowiku górnego (kat) ma regularny przebieg. W materii tej są obecne głównie n-alkany w zakresie C₁₈–C₂₂. Maksimum zawartości osiąga n-alkan C₂₁. Pozostałe n-alkany występują w śladowych ilościach (fig. 37A). Materia organiczna obecna w tych utworach pochodzi z rozpadu alg i sinic.

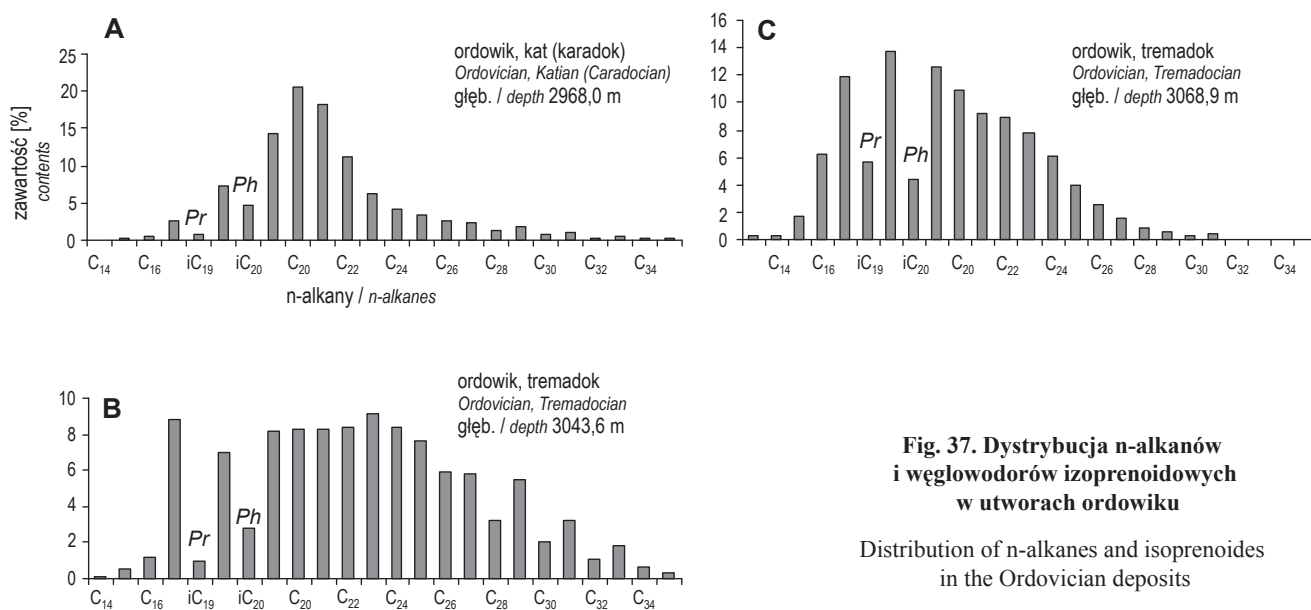


Fig. 37. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych w utworach ordowiku

Distribution of n-alkanes and isoprenoids in the Ordovician deposits

Stosunek ilości węglowodorów izoprenoidowych przistanu do fitanu określa środowisko sedymentacji jako redukcyjne (tab. 42).

Wartość wskaźnika CPI_{Tot} wskazuje, że materia organiczna w tych utworach jest przeobrażona (tab. 42).

Krzywe dystrybucji n-alkanów wydzielonych z utworów syluru (wenlok, ludlow, przydol) mają zbliżony przebieg, który wykazuje głównie udział związków o krótkich łańcuchach węglowych pochodzących z rozkładu alg i bakterii. W dystrybucjach maksimum zawartości n-alkanów zmienia się w zakresie od C_{15} do C_{19} (fig. 38A–C, F).

Stosunek ilości węglowodorów izoprenoidowych przistanu do fitanu określa środowisko sedymentacji jako utleniające (tab. 42). Źródło znacznej ilości przistanu w materii organicznej może pochodzić z rozkładu. Możliwość pochodzenia przistanu z różnych źródeł utrudnia interpretację warunków osadzania się pierwotnej materii organicznej.

Badana materia jest w znacznym stopniu przeobrażona, o czym świadczą wartości wskaźników CPI_{Tot} , CPI_{17-23} i CPI_{25-31} . Wartość tych wskaźników jest zbliżona do jedności (tab. 42). Według Moldovana i in. (1985) wartość współczynnika CPI zbliżona do jedności świadczy o wysokim stopniu przeobrażenia macierzystej materii organicznej.

Dystrybucja n-alkanów występujących w materii organicznej z utworów dewonu górnego i karbonu dolnego (wizenu) jest bardzo podobna, obserwuje się, że w największej ilości występują związki o krótkich łańcuchach węglowych mające 17, 18, 19 i 20 węgli w łańcuchu. Związki te są charakterystyczne dla materii organicznej typu sapropelowego, pochodzącej z rozpadu alg i bakterii, będącej w stadium pewnej dojrzałości (Maliński, Witkowski, 1988). Pozostałe n-alkany o dłuższych łańcuchach węglowych w tej materii organicznej występują w niewielkiej ilości (fig. 39, 40E).

Stosunek ilości węglowodorów izoprenoidowych przistanu do fitanu określa środowisko sedymentacji jako utleniające (tab. 42).

Wartość wskaźników CPI_{Tot} i CPI_{25-31} odwzorowujących stopień przeobrażenia materii organicznej wskazuje, że jest ona przeobrażona. Wartość CPI_{17-23} wynosi 0,99. Wspomniana wartość wynika z dużego udziału bakterii w badanej materii (tab. 42).

Materia organiczna w dolnych partiach utworów karbonu górnego (serpuchow) jest zbliżona składem do materii organicznej pochodzącej z utworów karbonu dolnego. W znacznej ilości są w niej obecne związki o krótkich łańcuchach węglowych. Maksymalna zawartość osiąga n-alkan C_{20} , w dużej ilości występują też n-alkany C_{19} i C_{21} łączące z rozpadem bakterii i alg, a będące na nieznacznie niższym stopniu przeobrażenia niż te obecne w utworach leżących niżej (fig. 40D).

Stosunek ilości węglowodorów izoprenoidowych przistanu i fitanu (Pr/Ph) w danym przypadku sugeruje, że w basenie sedymentacyjnym było środowisko redukcyjne (tab. 42).

Wartość wskaźników CPI_{Tot} , CPI_{17-23} i CPI_{25-31} ze względu na duży częstotek o parzystej liczbie węgli w łańcuchu w badanej materii organicznej nie można określić jej stopnia przeobrażenia według tych wskaźników (tab. 42).

Krzywe dystrybucji n-alkanów, pochodzących z materii organicznej z wyższych części profilu utworów karbonu górnego (serpuchow i baszkir), mają podobny przebieg. W stosunku do materii organicznej z utworów podległych w tej materii zwiększa się udział związków o długich łańcuchach węglowych. W skład n-alkanów wchodzi związki zarówno o krótkich, jak i o długich łańcuchach węglowych, maksymalną zawartość osiąga n-alkan C_{27} łączony ze słabo przeobrażoną materią organiczną typu humusowego. Taki przebieg krzywych dystrybucji występuje w materii orga-

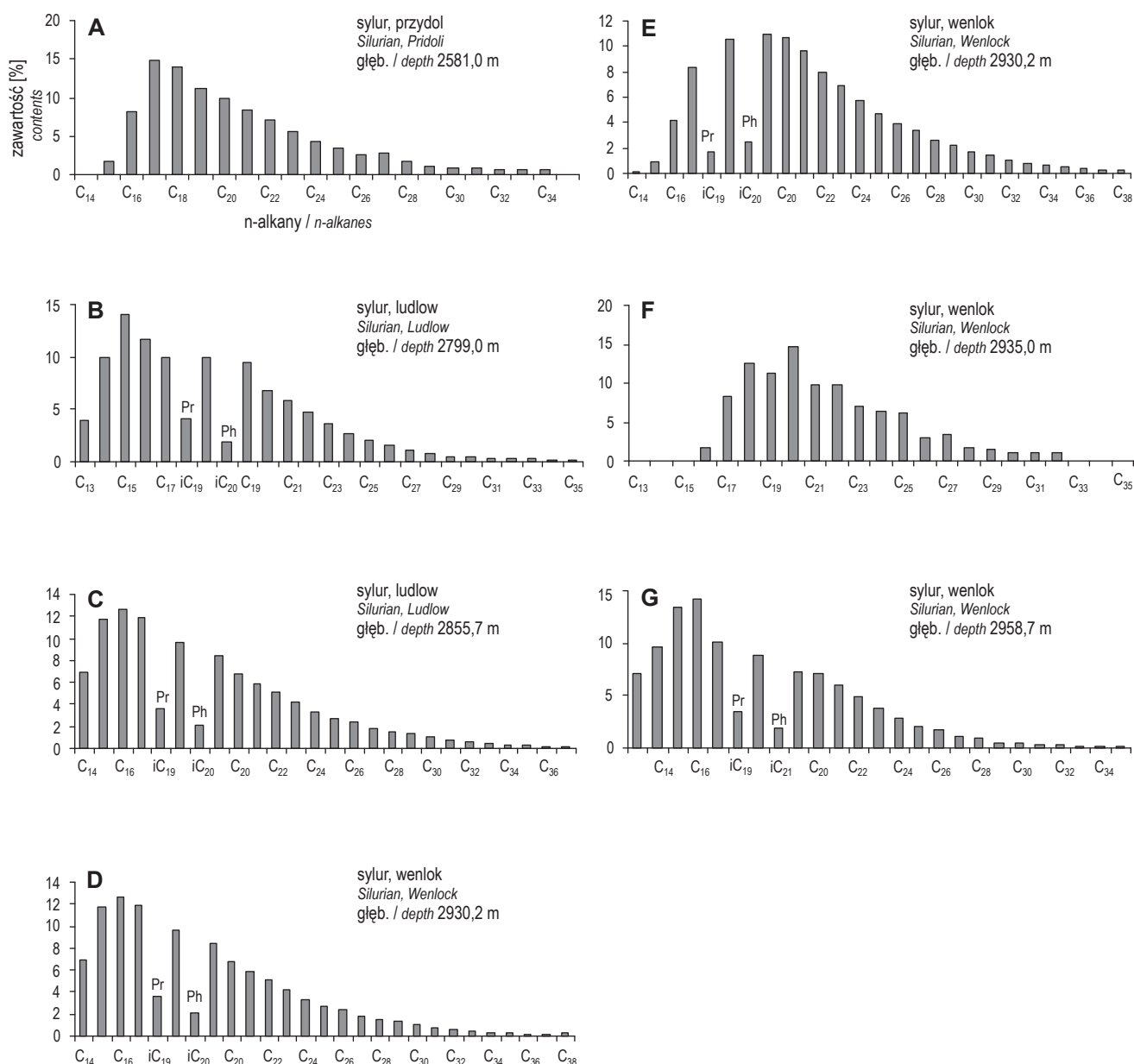


Fig. 38. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych w utworach syluru

Distribution of n-alkanes and isoprenoids in the Silurian deposits

nicznej rozproszonej w utworach klastycznych i we wkładkach węglowych (fig. 37–41).

Stosunek ilości węglowodorów izoprenoidowych pristanu i fitanu (Pr/Ph), który pozwala określić środowisko sedymentacji, w danym przypadku sugeruje, że było ono utleniające. Analizę węglowodorów izoprenoidowych przeprowadzono dla małej liczby próbek (tab. 42)

Wartość wskaźników CPI_{Tot} , CPI_{17-23} i CPI_{25-31} w badanej materii organicznej wskazuje zróżnicowanie materii organicznej: w niższych partiach jest ona bardziej przeobrażona, w wyższych – mniej (tab. 42)

W górnych partiach utworów karbonu górnego–basz-kiru krzywa dystrybucji n-alkanów wykazuje podwójne ma-

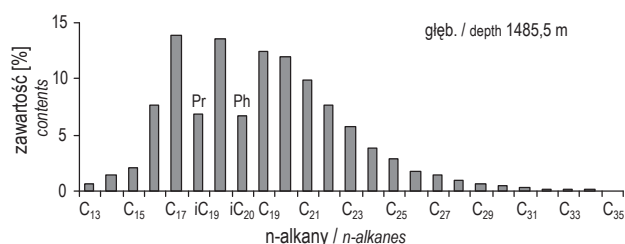


Fig. 39. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych w utworach dewonu górnego

Distribution of n-alkanes and isoprenoids in the Upper Devonian deposits

Tabela 42

Wskaźniki geochemiczne dla bituminów z utworów paleozoiku

Geochemical data for the bitumens in the Paleozoic deposits

Głębokość pobrania próbki [m]	Stratygrafia	Pr/Ph	CPI _{Tot}	CPI ₁₇₋₂₃	CPI ₂₅₋₃₁	n-C max
1	2	3	4	5	6	7
3068,9	Ot	1,27	0,97	0,94	1,16	C ₁₈
3043,6	Ot	0,33	1,11	0,96	1,50	C ₂₅
2968,0	Ok	0,18	1,03	0,98	1,34	C ₂₀
2958,7	Sw	1,47	0,98	0,97	0,93	C ₁₆
2935,0	Sw	2,40	1,00	0,99	1,04	C ₁₆
2930,2	Sw	2,40	1,00	0,99	1,04	C ₁₆
2855,7	Sld	1,68	1,03	1,03	1,02	C ₁₆
2799,0	Sld	2,16	1,02	1,03	0,96	C ₁₅
2581,0	Spr	bd	0,98	0,95	1,09	C ₁₇
1485,5	D ₃	1,03	1,00	0,97	1,15	C ₁₇ , C ₁₈
1234,2	Cv	1,01	1,09	0,98	1,10	C ₁₇
1160,0	Cs	0,42	0,97	0,93	1,14	C ₂₀
903,95–903,9	Cs	bd	1,13	1,06	1,17	C ₂₇
839,0	Cs	2,5	1,06	1,04	1,12	C ₂₃ , C ₂₅ , C ₂₄
838,9–838,8	Cs	bd	1,08	1,09	1,07	C ₂₅ , C ₂₇
835,97–835,85	Cs	bd	1,08	1,07	1,12	C ₂₇
831,0–830,87	Cb	bd	1,16	1,17	1,18	C ₂₇ , C ₂₅
830,87–830,72	Cb	bd	1,09	1,02	1,16	C ₂₇
779,7	Cb	bd	1,08	1,04	1,14	C ₂₁
766,8	Cb	bd	1,16	1,10	1,29	C ₂₇
690,2	Cb	bd	1,08	1,06	1,09	C ₂₅
684,3–684,2	Cb	bd	1,12	1,12	1,18	C ₂₇
683,6	Cb	bd	0,99	1,10	0,99	C ₂₅ , C ₂₆
680,3	Cb	bd	1,01	0,98	1,06	C ₂₀
668,1–667,7	Cb	bd	1,12	1,17	1,13	C ₂₇ , C ₂₈
632,7	Cb	3,33	1,16	1,13	1,23	C ₂₇
622,65–622,4	Cb	bd	1,18	1,22	1,20	C ₂₇
622,0	Cb	bd	1,12	1,02	1,23	C ₂₁ , C ₂₅
595,5	Cb	3,33	1,11	1,05	1,20	C ₂₁
580,75–80,15	Cb	bd	1,14	1,06	1,25	C ₂₇
580,5–579,6	Cb	bd	1,09	1,04	1,16	C ₂₇
579,6	Cb	bd	1,14	1,14	1,22	C ₂₁ , C ₁₉
579,4–579,3	Cb	bd	1,31	1,39	1,34	C ₂₇
576,0	Cb	3,33	1,10	0,97	1,29	C ₂₁ , C ₂₀
569,1	Cb	bd	1,14	1,07	1,27	C ₂₁ , C ₂₀

Tabela 42 cd.

1	2	3	4	5	6	7
562,20–562,16	Cb	2,5	1,13	1,21	1,09	C ₂₁
559,0	Cb	bd	0,91	1,09	0,81	C ₂₇ , C ₂₆
554,8	Cb	bd	1,15	1,07	1,22	C ₂₁
551,3–550,7	Cb	bd	1,00	0,96	1,10	C ₂₀ , C ₂₁
547,25–547,2	Cb	bd	1,06	1,21	1,01	C ₂₇
539,9	Cb	bd	1,02	1,00	1,08	C ₂₀ , C ₂₁
538,5	Cb	bd	1,04	1,00	1,06	C ₂₁
534,7	Cb	bd	1,15	1,07	1,30	C ₂₀ , C ₂₁
533,0	Cb	bd	1,01	0,99	1,09	C ₂₄ , C ₂₅

Pr/Ph – stosunek zawartości węglowodoru izoprenoidowego pristanu (Pr) do węglowodoru izoprenoidowego fitanu (Ph) w badanej próbce;

CPI_{Tot} – wartość współczynnika CPI (*Carbon Preference Index*) wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 31 węgli w cząsteczce (wg Kotarby i in., 1994):

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

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

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

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

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

n – C_{max} – n-alkan z maksymalną zawartością; bd – brak danych; n.z. – dystrybucja n-alkanów części szeregu

Stratygrafia: Ot – ordowik, tremadok, Ok – ordowik, kat (karadok), Sw – sylur, wenlok, Sld – sylur, ludlow, Spr – sylur, przydol, D₃ – dewon górny, Cv – karbon, wizen, Cs – karbon, serpuchow, Cb – karbon, baszkir

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

CPI_{Tot} – the value of coefficient CPI (*Carbon Preference Index*) for the n-alkanes C₁₇–C₃₁ (after Kotarba *et al.*, 1994)

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

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

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

CPI_{25–31} – the value of coefficient CPI (*Carbon Preference Index*) for the n-alkanes C₁₇–C₂₃ (after Kotarba *et al.*, 1994)

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

n-C_{max} – n-alkane maximum contents

Stratigraphy: Ot – Ordovician, Tremadocian, Ok – Ordovician, Katian (Caradoc), Sw – Silurian, Wenlock, Sld – Silurian, Ludlow, Spr – Silurian, Pridoli, D₃ – Upper Devonian, Cv – Carboniferous, Viséan, Cs – Carboniferous, Serpukhovian, Cb – Carboniferous, Bashkirian

ksimum, w związkach o krótkich łańcuchach wypada ono na n-alkan C₂₁ lub C₂₀, natomiast w związkach o długich łańcuchach maksimum zawartości osiągają n-C₂₇ lub n-C₂₅ i n-C₂₄. Pozwala to przypuszczać, że materia organiczna została wzbogacona o materię typu sapropelowego, a do basenu sedimentacyjnego był dostarczany materiał terygeiczny dobrze przeobrażony (fig. 41A, B).

Analiza szczegółowa pozwoliła ustalić, że w grupie tri-terpanów stwierdza się znaczną przewagę związków tricyklicznych nad pentacyklicznymi. Uwzględniając fakt, że związki pentacykliczne są związkami charakterystycznymi dla materii, w której materiałem wyjściowym były bak-

terie i algi, które tworzyły materię organiczną w utworach ordowiku i syluru, co przedstawiały badania biomarkerów prostych (n-alkany), można sądzić, że przewaga ilościowa związków tricyklicznych nad pentacyklicznymi jest wynikiem przeobrażenia w badanej materii organicznej. Badania związków z grupy terpanów w spągu utworów ordowiku sugerują, że materia organiczna w nich obecna jest mocno zdegradowana. Wartość wskaźnika Ts / (Ts + Tm) sugeruje przeobrażenie materii organicznej, podobnie jak stosunek mało odpornego na przemiany termiczne moretanu do odporniejszego na przemiany hopenu C₃₀H, których wartości są dla utworów ordowiku i syluru bardzo niskie,

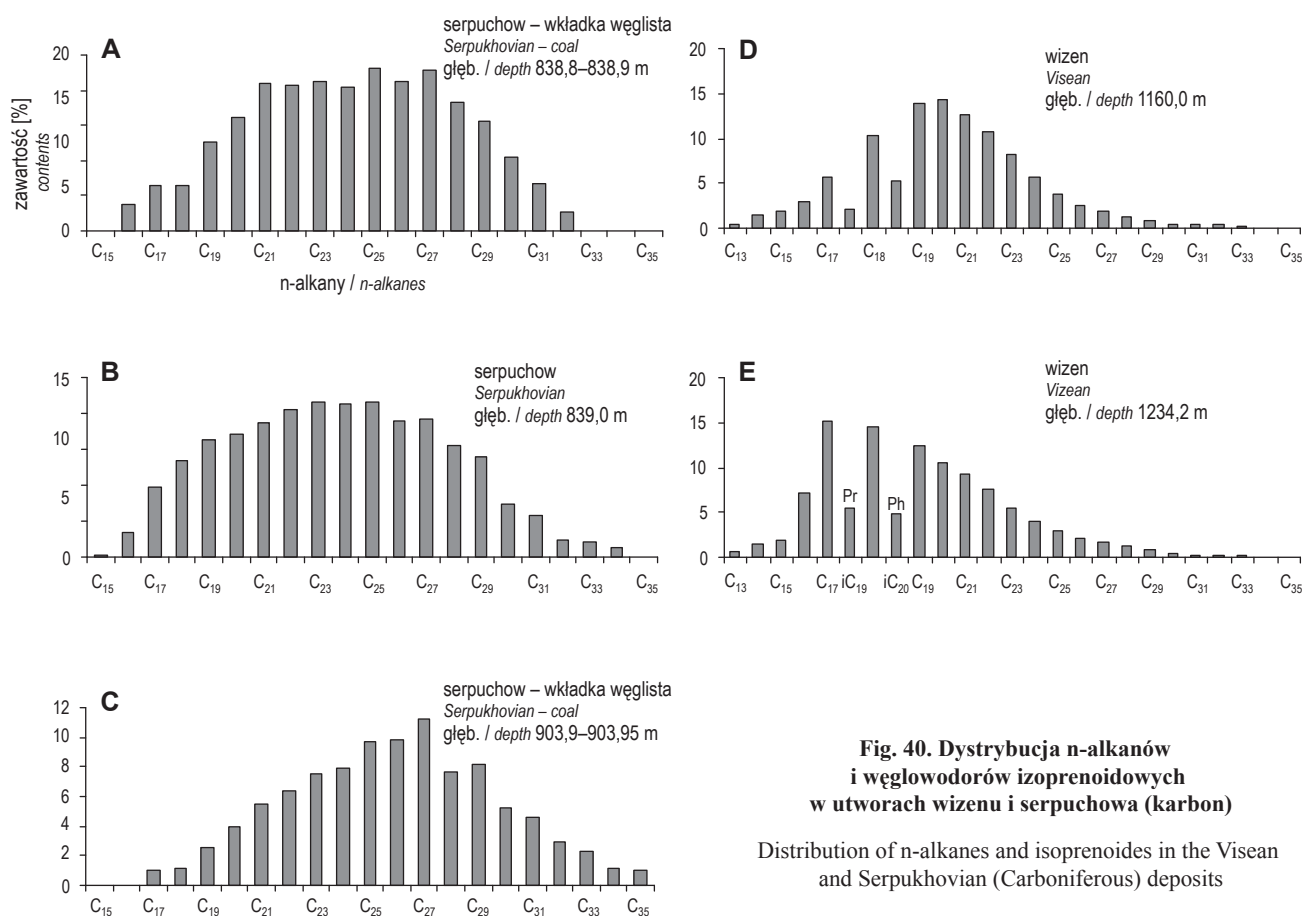


Fig. 40. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych w utworach wizen i serpuchowa (karbon)

Distribution of n-alkanes and isoprenoids in the Visean and Serpukhovian (Carboniferous) deposits

co potwierdza przeobrażenie materii organicznej w tych utworach (tab. 43). W górnych partiach utworów syluru stwierdzono brak obecności moretanu (tab. 43), co także świadczy o przeobrażeniu materii organicznej (Seifert, Moldowan, 1980).

Analiza biomarkerów z grupy terpanów w materii organicznej pochodzącej z utworów dewonu górnego wykazała, że istnieje w jej składzie zróżnicowanie. W dolnych partiach związki tricykliczne występują w równowadze z pentacyklicznymi, natomiast w górnych partiach jest wyraźna przewaga terpanów tricyklicznych nad pentacyklicznymi (tab. 43). Wartość stosunku związków Ts / (Ts + Tm) jest bardzo zróżnicowana, w dolnej części utworów wartość tego stosunku wskazuje na znaczne przeobrażenie ze względu na znaczną przewagę związku trisnorhopanu-II (Ts) nad związkiem trisnorhopanem (Tm). W górnej części jest odwrotnie, co sugeruje, że materia organiczna jest słabo dojrzała. W badanych utworach stwierdzono przewagę hopanu C₃₀H nad norhopanem C₂₉H, co świadczy o tym, że osady powstawały w facji skał klastycznych (Connan i in., 1986) (tab. 43).

W materii organicznej w utworach karbonu dolnego związki pentacykliczne są w równowadze ze związkami tricyklicznymi, natomiast wyraźna jest przewaga związku trisnorhopanu (Tm) nad związkiem trisnorhopanem-II (Ts),

co sugeruje niski stopień przeobrażenia materii organicznej (Seifert, Moldowan, 1978) (tab. 43). Parametr ten musi być jednak uwzględniany z dużą ostrożnością, gdyż podczas trwania analizy może nastąpić kumulacja oznaczanych związków ze związkami tricyklicznymi i tetracyklicznymi, co fałszuje końcowy wynik analityczny (Rullkötter, Wendisch, 1982).

Biomarkery z grupy steranów C₂₇, C₂₈, C₂₉ i C₃₀ odziedziczyły formy wyjściowe epimeru 20R od roślin, zwierząt lub alg, z których pochodzą. Odpowiednie proporcje każdego z tych „regularnych” steranów zmieniają się w poszczególnych próbkach, jednak obrazują wyjściową materię organiczną osadzaną w danym sedymencie (Seifert, Moldowan, 1980).

W badanych próbkach steran C₂₇ występuje w dużej ilości, ale w większej ilości oznaczono steran C₂₉. Mimo że steran C₂₉ pochodzi głównie od roślin wyższych, jest często spotykany także w znacznej ilości w składnikach labilnych z utworów starszego paleozoiku. Obecność steranu C₂₉ w utworach starszego paleozoiku jest łączona z rozkładem alg (Grantham, 1986). W materii organicznej z utworów ordowiku dolnego stwierdzono wyższą zawartość C₂₇ niż C₂₉ i C₂₈ w grupie steranów, co wskazuje na typowy morski charakter pochodzenia wyjściowej materii organicznej, podobnie jak w utworach dewonu górnego (tab. 43).

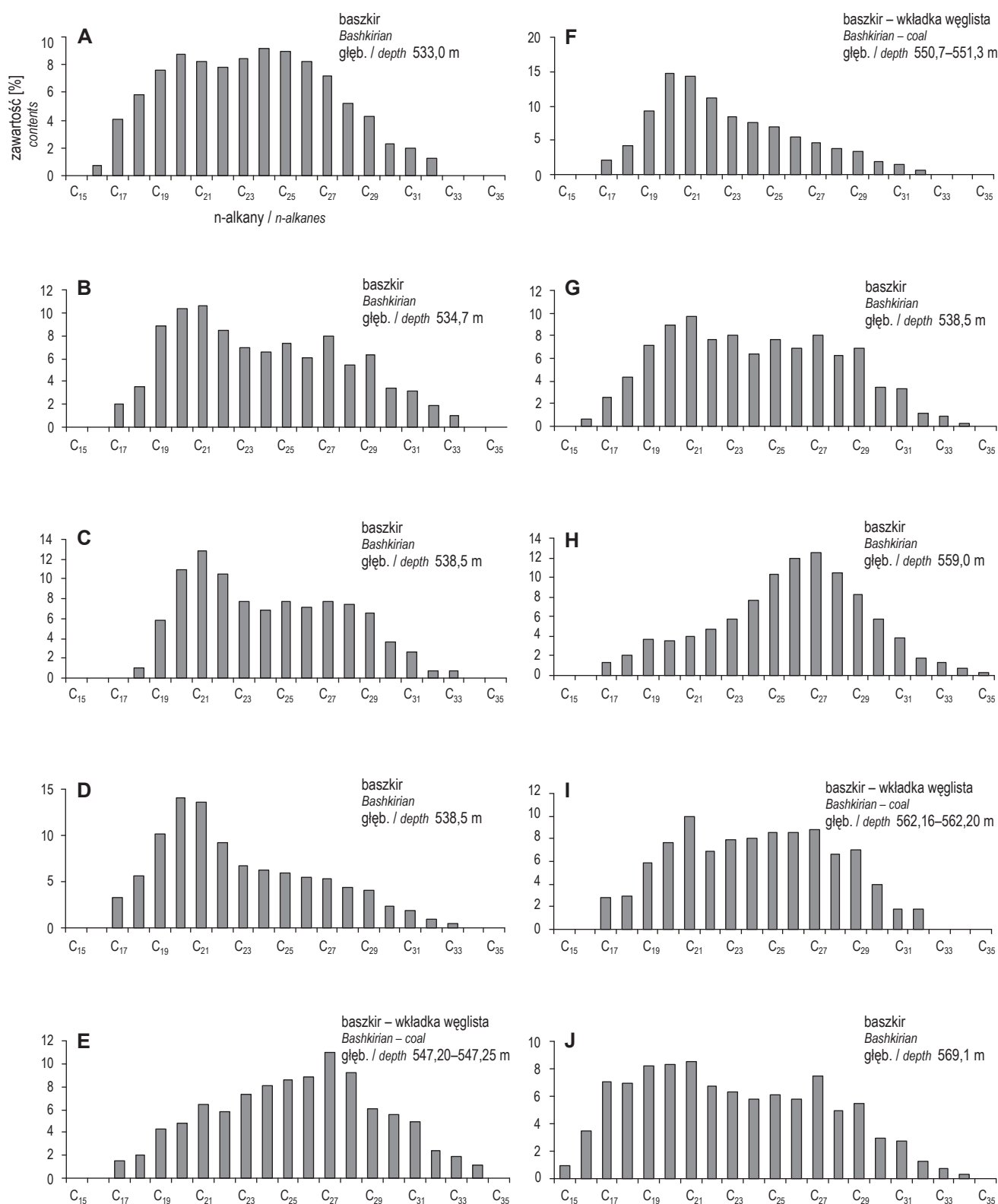


Fig. 41. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych w utworach baszkiru (karbon)

Distribution of n-alkanes and isoprenoides in the Bashkirian (Carboniferous) deposits

Fig. 41 cd.

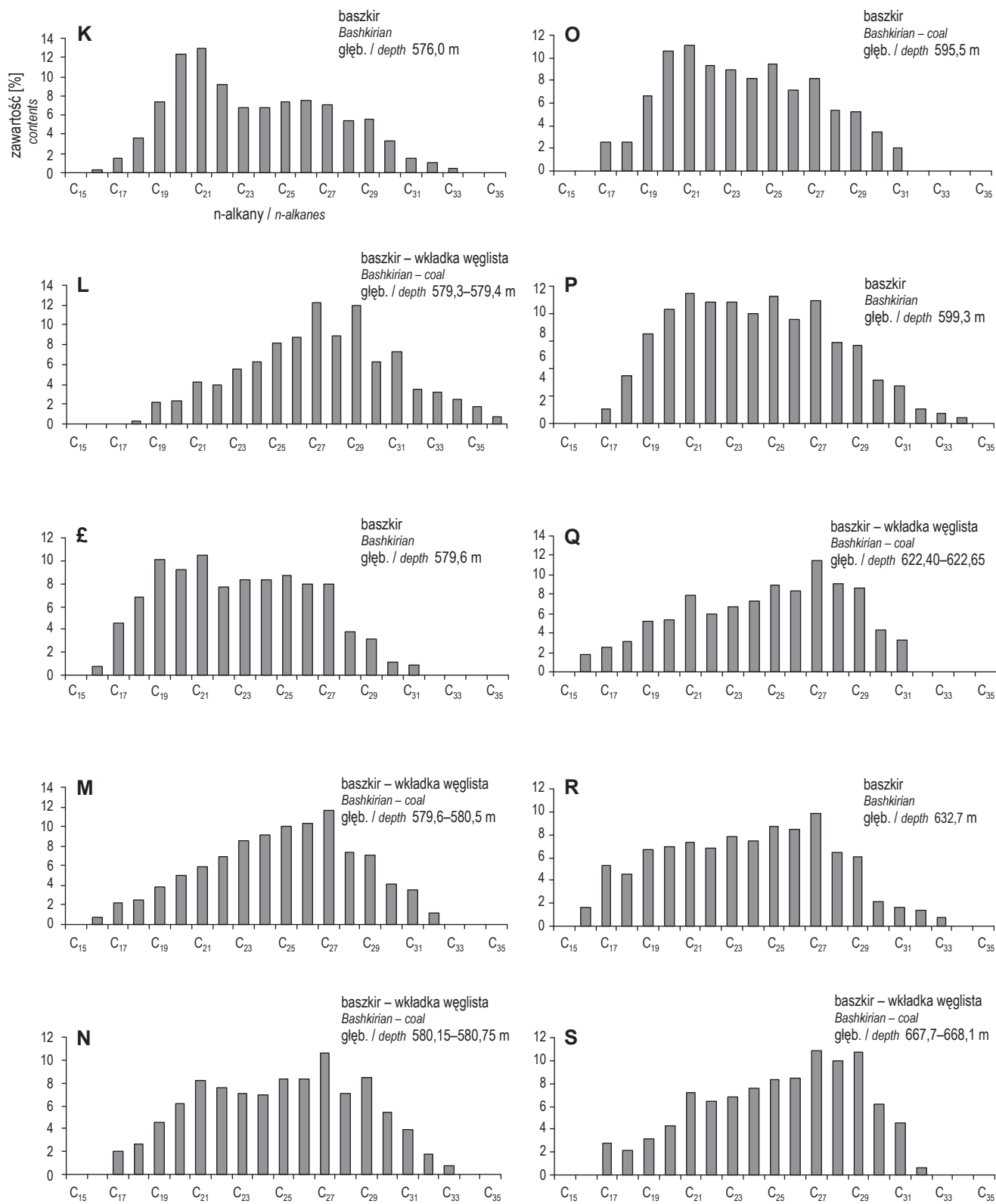


Fig. 41 cd.

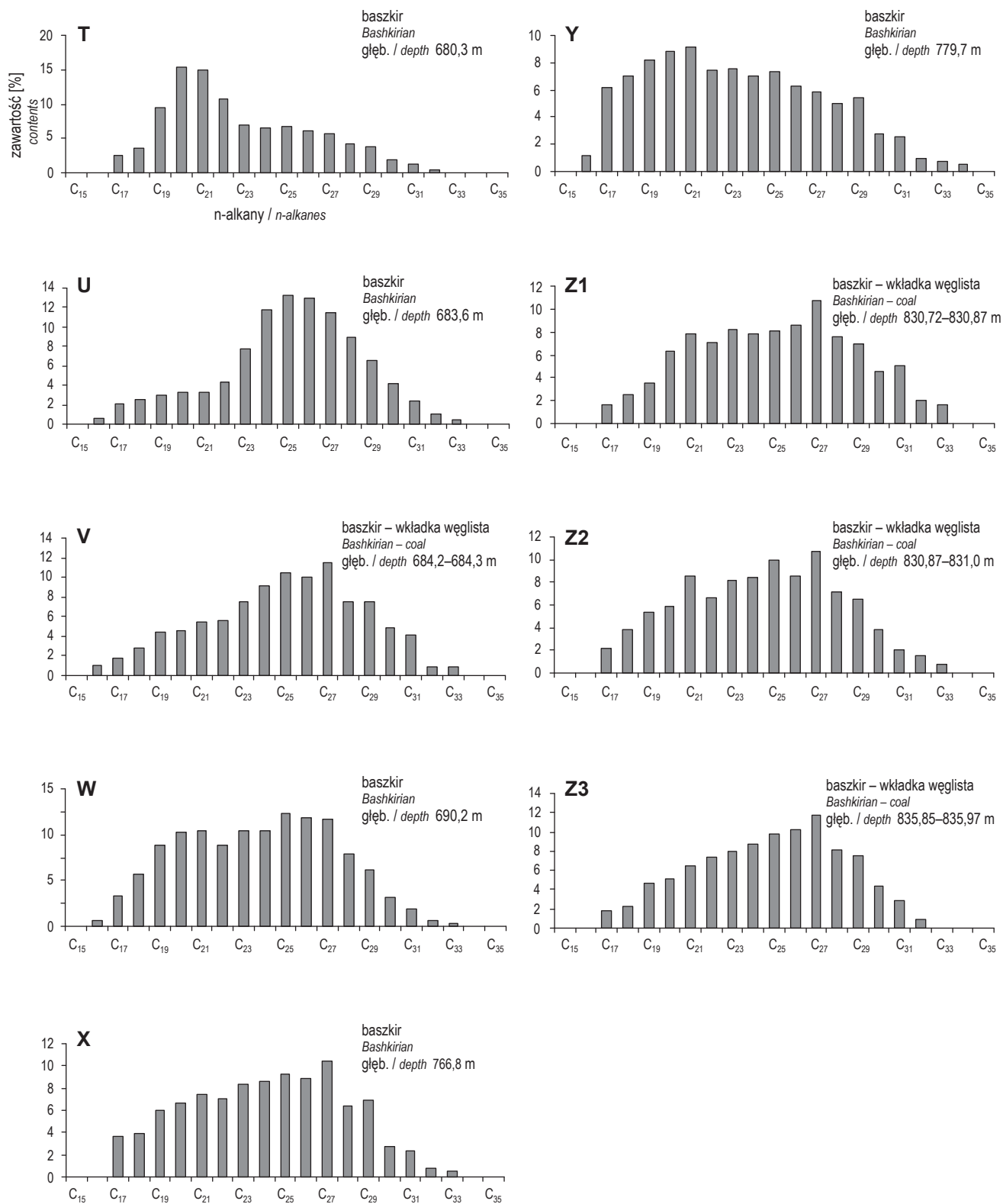


Tabela 43

Biomarkery grupy triterpanów (m/z 191) oraz steranów (m/z 217) z materii organicznej w utworach paleozoiku

Biomarkers triterpanes group (m/z 191) and steranes (m/z 217) from organic matter in the Paleozoic deposits

Głębokość pobrania próbki [m]	Stratygrafia	$T_s / (T_s + T_m)$	$T / (T+P)$	$C_{30}H / (C_{30}H + C_{29}H)$	$C_{30}M / (C_{30}H + C_{30}M)$	$C_{31}H_{22}S / (22S + 22R)$	$C_{24}TET / C_{23}T$	$C_{31}H / (C_{31}H + C_{31}H)$	Hopany/ Sterany	Diasterany/ sterany reg. $C_{27}D / C_{27}St + C_{27}D$	$C_{27}S / C_{28}S / C_{29}S$ [%]
3068,9	Ot	–	0,26	0,54	–	0,61	1,46	–	0,00	–	56,6/10,5/34,8
3043,6	Ot	0,41	0,20	0,53	0,09	0,58	0,33	0,37	0,28	0,33	25,2/31,1/43,7
2968,0	Ok	0,38	0,38	0,50	0,09	0,57	0,14	0,38	0,29	0,41	35,2/22,1/42,7
2958,7	Sw	0,47	0,38	0,57	0,08	0,58	0,36	0,33	0,11	0,46	24,3/29,2/46,5
2930,2	Sw	0,42	0,26	0,53	0,10	0,58	0,24	0,361	0,31	0,38	29,4/30,9/39,7
2855,0	Sld	0,48	0,55	0,52	–	0,57	0,33	–	0,25	0,39	21,8/37,2/41,0
2799,0	Sld	–	0,35	0,48	–	–	1,46	–	0,10	–	40,1/0,0/59,9
1485,0	D3fran	0,75	0,38	0,70	0,11	0,58	1,01	0,82	5,32	0,91	54,4/12,2/33,4
1234,2	D3fran	0,29	0,47	0,63	0,18	0,58	0,82	–	4,88	0,55	55,1/10,6/31,3
1160,0	Cv	0,15	0,39	0,57	0,24	0,56	1,23	–	2,00	0,35	45,4/14,1/40,5

Ts/(Ts+Tm) – stosunek zawartości 22,29,30-trisnorhopanu-II (Ts) do sumy zawartości 22,29,30-trisnorhopanu-II (Ts) i 22,29,30-trisnorhopanu (Tm)**T/(T+P)** – stosunek zawartości związków trycyclicznych do sumy zawartości związków trycyclicznych i związków pentacyclicznych**C₃₀H/(C₃₀H+C₂₉H)** – stosunek zawartości 17α21β(H)-hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości 17α21β(H)30-norhopanu**C₃₀M/(C₃₀H+C₃₀M)** – stosunek zawartości 17β21α(H)-moretanu do sumy zawartości 17α21β(H)-hopanu i zawartości 17β21α(H)-moretanu**C₃₁H₂₂S/(22S+22R)** – stosunek zawartości 17α21β(H)-homohopanu – epimeru 22S do sumy zawartości 17α21β(H)-homohopanu – epimerów 22S i 22R**C₂₄TET/C₂₃T** – stosunek zawartości C₂₄ tetracyklicznego do zawartości C₂₃ trycyclicznego**C₃₁/(C₃₁+C₃₅)** – stosunek zawartości 17α21β(H)-homohopanu (epimer 22S+22R) do sumy zawartości homohopanów C₃₁ i C₃₅**Hopany/ sterany** – stosunek zawartości związków z grupy hopanów do zawartości związków z grupy steranów regularnych**Diasterany/ sterany reg.** – stosunek zawartości diasteranów do zawartości steranów regularnych**C₂₇/C₂₈/C₂₉ S** – zawartość związków z grupy steranów**Stratygrafia:** Ot – ordowik, tremadok; Ok – ordowik, kat (karadok); Sw – sylur, wenlok; Sld – sylur, ludlow; D₃ – dewon górny (fran), Cv – karbon, wizen**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**C₃₀H/(C₃₀H+C₂₉H)** – the ratio of the abundance 17α21β(H)-hopane to sum of the abundances 17α21β(H)-hopane and 17α21β(H)30-norhopane**C₃₀M/(C₃₀H+C₃₀M)** – the ratio of the abundance 17β21α(H)-moretane to sum of the abundances 17α21β(H)-hopane and 17β21α(H)-moretane**C₃₁H₂₂S/(22S+22R)** – the ratio of the abundance 17α21β(H)-homohopane = epimer 22S to sum the abundances 17α21β(H)-homohopane = epimer 22S + 22R**C₂₄TET/C₂₃T** – the ratio of the abundances Tetracyclic (C₂₄) and Tricyclic (C₂₃)**C₃₁/(C₃₁+C₃₅)** – the ratio of the abundance of 17α21β(H) homohopane (epimer 22S + 22R) to sum of the abundances of homohopanes C₃₁ and C₃₅**Hopany/ sterany** – the hopanes/regular steranes ratio**Diasterany/Sterany reg.** – the diasteranes/regular steranes ratio**C₂₇/C₂₈/C₂₉ S** – the abundances of regular steranes**Stratigraphy:** Ot – Ordovician, Tremadocian; Ok – Ordovician, Katian (Caradoc); Sw – Silurian, Wenlock; Sld – Silurian, Ludlow; D₃ – Upper Devonian (Frasnian); Cv – Carboniferous, Visean

Obecność poszczególnych steranów świadczy także o środowisku w jakim powstawały (Moldowan i in., 1985). Wskaźnikiem paleośrodowiska, co było już przedstawione uprzednio, jest obecność i zawartość diasteranów, związków, które współwystępują z grupą „regularnych” steranów. Stwierdzono, że podczas tworzenia się diasteranów dobrym katalizatorem są minerały ilaste (van Kaam-Peters i in., 1998). Dlatego też jest to grupa biomarkerów, których

obecność świadczy o typie sedymentacji klastycznej, w której osadzała się pierwotna materia organiczna.

Materia organiczna z utworów ordowiku i syluru w profilu otworu Terebin IG 5 jest na stopniu przeobrażenia odpowiadającym fazie „okna ropnego”, ale jego najpóźniejszemu etapowi, odpowiadającemu fazie generowania kondensatów i mokrych gazów.

PODSUMOWANIE

Podsumowując przedstawione wyniki badań, należy stwierdzić, że w profilu otworu Terebin IG 5, w kompleksie skalnym paleozoiku za „dobre” skały macierzyste do generowania węglowodorów można uznać utwory syluru (wenlok). Także bardzo dobrymi skałami macierzystymi są utwory karbonu górnego (serpuchow i baszkir), głównie w utworach baszkiru występuje nie tylko duża ilość węgla organicznego, ale także bardzo liczne wkładki węglowe. Pozostałe przebadane utwory są „słabymi” lub „biednymi” skałami macierzystymi, a wyższe zawartości węgla organicznego pojawiają się w nich jedynie punktowo. Źródłem wyjściowej materii organicznej obecnej w utworach paleozoiku dolnego w tym otworze są bakterie i algi morskie, natomiast w utworach karbonu górnego występuje materiał humusowy.

Stopień przeobrażenia materii organicznej jest zmienny. W utworach paleozoiku dolnego materia organiczna jest

przeobrażona w stadium zaawansowanym „okna ropnego”. W utworach karbonu materia organiczna jest słabo przeobrażona.

Należy podkreślić, że występujące w dużych zawartościach składniki labilne w utworach syluru i dewonu dolnego mają charakter epigenetycznych z osadem.

Odmienny charakter środowiska w basenie sedymentacyjnym oznaczonego potencjałem utleniająco-redukcyjnym w profilu pionowym tych utworów od danych uzyskanych z badań węglowodorów izoprenoidowych w materii organicznej w tych osadach przypuszczalnie wynika z bardziej szczegółowej rejestracji zmian, jakie zachodzą w materii organicznej w trakcie jej przeobrażenia, niż to wynika z mało dokładnego, lecz bardziej powszechnego oznaczenia redukcyjno-utleniającego potencjału skał.

Przemysław KARCZ

CHARAKTERYSTYKA PIROLITYCZNA UTWORÓW W PRÓBKACH Z WYBRANYCH FRAGMENTÓW SUKCESJI PALEOZOICZNEJ

Analizie pirolitycznej poddano 28 próbek skał w prze-wadze drobnoklastycznych, tj. iłowców i mułowców oraz ich odmian wapnistych i dolomitycznych oraz wapieni i dolomitów, które swoim zasięgiem stratygraficznym reprezentują utwory karbonu, dewonu, syluru, ordowiku i kambru. Do grupy 28 próbek przebadanych w 2013 r. dodano również pięć archiwalnych wyników badań pochodzących z projektów zrealizowanych w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym (PIG-PIB) w Warszawie w latach 2008–2010 (tab. 44). Zatem łącznie na potrzeby niniejszego opracowania posłużono się grupą 33 próbek.

Na utwory karbonu przypada 8 próbek, z czego 3 reprezentują baszkir, a 5 wizen. Rozmieszczenie tych próbek względem profilu jest nierównomierne i próbki utworów baszkiru pochodzą z przystropowej (546,1 i 598,5 m) i środkowej (719,1 m) części tej jednostki stratygraficznej. Próbki utworów wizenu reprezentują z kolei przystropową

(985,5 m), środkową (1082,0 i 1083,0 m) i przyspągową (1238,7 i 1246,5 m) część profilu.

Spośród 10 próbek utworów dewońskich, aż 9 (1539,5–1598,8 m) przypada na żywet, co oddaje dobrą charakterystykę pirolityczną tego 90,0-metrowego interwału litologicznego. Tylko 1 próbka (1734,3 m) przypadła na utwory dewonu dolnego, a dokładnie na część przystropową tego fragmentu profilu.

Sylur jest reprezentowany tylko przez 1 próbkę pochodzącą z głęb. 2958,6 m, która odpowiada interwałowi stratygraficznemu wenloku.

Próbki utworów ordowiku pochodzą ze stropowych części profili karadoku (2977,5 m) oraz tremadoku (3054,8 i 3069,6 m).

Próbki utworów najstarszych pod względem stratygraficznym pochodzą z kambru. Reprezentują one jedynie wybiórczo różne fragmenty sukcesji kambryjskiej, najczęściej jej części środkowej (3229,0–3437,5 m) i dolnej (3637,9–3814,0 m).

METODY BADAŃ

W celu oznaczenia zawartości węgla organicznego oraz jego pochodzenia i dojrzałości wykonano analizę pirolityczną przy użyciu aparatu Rock Eval 6 w wersji Turbo. Analiza została wykonana w Pracowni Geochemicznej PIG-PIB w Warszawie.

Badanie pirolityczne Rock-Eval polega na termicznym rozkładzie rozdrobnionej próbki skały (35–100 mg) w dwóch cyklach, kolejno pirolitycznym i oksydacyjnym. W pierwszym cyklu próbka trafia do pieca pirolitycznego, gdzie w atmosferze azotu jest podgrzewana do temperatury 650°C.

W drugim cyklu próbka zostaje przełożona do pieca oksydacyjnego, gdzie w atmosferze tlenu jest podgrzewana do temperatury 850°C. Proces przyrostu temperatury jest sterowany programatorem, który zapewnia stały wzrost temperatury. Podczas cyklu pirolitycznego tzw. lotne węglowodory obecne w skale są uwalniane już w temperaturze do 350°C, a ich zawartość mierzona przy pomocy płomieniowego detektora jonizacyjnego połączonego z elektrometrem jest wyrażana na wykresie jako pik S1. W dalszej fazie tego cyklu termiczny rozkład próbki do temperatury 650°C

Tabela 44
Wyniki analizy materii organicznej metodą pirolityczną Rock Eval
Results of Rock Eval pyrolysis of organic matter

Stratygrafia		Litologia	Głębokość	S1	S2	S3	Tmax	HI	OI	PI	TOC	RC	PC	MinC
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
			[m]	[mgHC/gSkały]			[°C]	[mgHC/gTOC]	[mgCO ₂ /gTOC]	[mgHC/gSkały]	[% wag.]			
				[mgCO ₂ /gSkały]										[%]
Karbon	baszkir	iłowiec	*546,1	0,00	0,13	0,07	n.w.	11	6	0,00	1,15			
		iłowiec	*598,5	0,00	0,41	0,90	434	32	71	0,00	1,26			
		iłowiec	719,1	0,04	0,47	0,17	437	43	15	0,07	1,10	1,05	0,05	0,05
	wizen	mułowiec	985,5	0,69	18,53	0,61	429	249	8	0,04	7,45	5,83	1,62	0,28
		mułowiec	1082,0	0,20	1,73	0,48	443	136	38	0,11	1,27	1,09	0,18	0,36
		mułowiec	1083,0	0,11	0,90	0,54	438	87	52	0,11	1,03	0,93	0,11	0,37
		mułowiec	1238,7	0,05	0,65	0,02	460	547	15	0,07	0,12	0,06	0,06	0,46
		iłowiec	1246,5	0,15	0,85	0,20	446	211	49	0,15	0,41	0,31	0,09	0,41
		iłowiec	*1539,5	1,23	24,8	0,90	438	257	9	0,05	9,62			
		dolomit	1551,2	0,11	0,77	0,05	445	210	14	0,13	0,37	0,29	0,08	12,22
Dewon	mułowiec dolomityczny	1558,7	0,03	0,09	0,14	312	87	136	0,25	0,10	0,09	0,01	5,48	
	iłowiec dolomityczny	1568,0	0,04	0,11	0,09	443	100	81	0,26	0,11	0,09	0,01	2,83	
	wapień	1574,7	0,05	0,21	0,11	438	142	74	0,19	0,15	0,12	0,03	11,95	
	iłowiec wapnisty	1577,2	0,02	0,14	0,21	438	65	97	0,13	0,21	0,19	0,02	7,94	
	iłowiec dolomityczny	1587,9	0,04	0,11	0,19	441	80	146	0,28	0,13	0,11	0,02	5,36	
	iłowiec dolomityczny	1594,4	0,13	0,86	0,19	437	330	71	0,13	0,26	0,17	0,09	2,63	
	iłowiec	*1598,8	0,30	2,62	0,53	434	82	16	0,10	3,18				
	iłowiec	*1734,3	0,16	1,40	0,56	448	97	38	0,10	1,44				
	devon dolny	2958,6	0,39	0,68	0,19	466	81	23	0,37	0,84	0,74	0,10	3,28	
	Sylur	2977,5	0,04	0,10	0,07	592	69	46	0,27	0,15	0,14	0,01	2,38	
Ordowik	iłowiec	3054,8	0,07	0,11	0,12	538	201	229	0,40	0,05	0,03	0,03	0,54	
	tremadok dolny	3069,6	0,06	0,10	0,11	481	60	63	0,36	0,17	0,15	0,02	0,84	

Tabela 44 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Kambr	mułowiec	3229,0	0,02	0,08	0,03	323	157	66	0,20	0,05	0,04	0,01	0,06
	iłowiec	3260,0	0,05	0,07	0,12	492	70	126	0,42	0,10	0,08	0,01	0,04
	mułowiec	3295,7	0,05	0,06	0,08	491	68	93	0,48	0,08	0,07	0,01	0,02
	mułowiec	3317,0	0,03	0,09	0,04	326	282	119	0,22	0,03	0,02	0,01	0,09
	mułowiec	3431,5	0,02	0,07	0,05	491	209	136	0,18	0,04	0,03	0,01	0,05
	mułowiec	3437,5	0,05	0,07	0,14	293	118	226	0,41	0,06	0,05	0,01	0,04
	iłowiec	3637,9	0,01	0,05	0,02	491	352	148	0,19	0,01	0,01	0,01	0,02
	iłowiec	3710,0	0,02	0,09	0,10	602	107	123	0,17	0,08	0,07	0,01	0,07
	iłowiec	3716,5	0,02	0,10	0,26	571	122	319	0,17	0,08	0,06	0,02	0,13
	iłowiec	3766,0	0,03	0,10	0,07	455	215	140	0,21	0,05	0,03	0,01	0,03
	mułowiec	3814,0	0,03	0,12	0,05	546	78	31	0,18	0,16	0,15	0,01	0,09

SI – 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

Tmax – temperatura, w której występuje maksymalny kraking kerogenu i następuje maksimum generowania węglowodorów

HI – wskaźnik wodorowy liczony ze wzoru: $100 \times S2 / TOC$

OI – wskaźnik tlenowy liczony ze wzoru: $100 \times S3 / TOC$

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

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

RC – zawartość węgla rezydualnego liczona ze wzoru: $(S4CO_2 \times 12 / 440) + (S4CO \times 12 / 280)$

PC – zawartość węgla pirolitycznego liczona ze wzoru: $[(SI + S2) \times 0,083 + (S3 \times 12 / 440) + (S3CO + 0,5 \times S3 \times CO) \times 12 / 280]$

MinC – całkowita zawartość węgla mineralnego liczona ze wzoru: $[(S3 \times 12 / 440) + (S3 \times CO / 2) \times 12 / 280] + [(S5 \times 12 / 440)]$

* wyniki pochodzące z projektu „Historia oraz geneza zdarzeń termicznych w basenie polskim i jego osadowym podłożu – ich znaczenie dla rekonstrukcji procesów generowania węglowodorów”. Projekt wykonano w PIG-PIB na zlecenie Ministra Środowiska ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. Projektowi nadano numer: 21.5105.0801.00.0.

n.w. – wartość niewiarygodna

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

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

S3 – CO₂ content released from organic matter

Tmax – temperature of maximum cracking of kerogen and maximum generation of hydrocarbon

HI – hydrogen index calculated from the formula as above

OI – oxygen index calculated from the formula as above

PI – production index calculated from the formula as above

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

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

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

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

* results from the project 'History and origin of thermal events in the Polish basin and its sedimentary base - their importance for reconstruction of hydrocarbon generation processes'. The project was carried out in the PGI-NRI for the Minister of the Environment from the National Fund for Environmental Protection and Water Management. The project was given the number: 21.5105.0801.00.0

n.w. – unbelievable value

powoduje pirolizę kerogenu, w której trakcie są uwalniane węglowodory oraz dwutlenek i tlenek węgla pochodzące z termicznego rozpadu makromolekuł oraz dwutlenek i tlenek węgla z rozkładu materii mineralnej. Wyniki te są przedstawiane odpowiednio jako piki S2 i S3. W cyklu oksydacyjnym wzrost temperatury do 850°C powoduje uwolnienie dwutlenku i tlenku węgla z rezydualnej i nieproduktywnej materii organicznej oraz materii mineralnej. Wyniki te są przedstawiane jako piki S4 i S5.

Otrzymane z analizy pirolitycznej wyniki zostają następnie przeliczone na zawartość organicznego węgla produktywnego (PC), nieproduktywnego (RC) i całkowitego (TOC) oraz zawartość węgla mineralnego (MinC).

Poza oznaczeniem PC, RC i TOC analiza pirolityczna Rock-Eval umożliwia oznaczenie innych parametrów pomocnych przy określaniu typu, stopnia dojrzałości i pocho-

dzenia materii organicznej oraz jest pomocna przy analizie właściwości skał wykorzystywanych w poszukiwaniach złóż ropy naftowej i gazu ziemnego. Jednym z ważniejszych parametrów genetycznych oznaczanych podczas pirolizy jest wartość temperatury maksymalnej ($T_{\max}$) wyrażanej w stopniach Celsjusza, która odpowiada maksymalnemu uwalnianiu węglowodorów podczas termicznego rozkładu kerogenu i pozwala na oszacowanie stopnia dojrzałości kerogenu. Na podstawie temperatury maksymalnego uwalniania węglowodorów jest również możliwe określenie typu kerogenu. Ważnymi parametrami oznaczanymi w trakcie pirolizy są także indeks wodorowy (HI) wyrażony jako mgHC/gTOC oraz indeks tlenowy (OI) wyrażony jako mgCO₂/gTOC, czyli ilość dwutlenku węgla generowanego z 1 grama TOC. Indeksy wodorowy i tlenowy określają genetyczny typ i pochodzenie kerogenu zawartego w skale.

ZAWARTOŚĆ, TYP GENETYCZNY I DOJRZAŁOŚĆ MATERII ORGANICZNEJ

Kambr i ordowik

Wybrane próbki z utworów kambru i ordowiku, ze względu na bardzo niskie zawartości TOC, oraz bardzo niskie wartości parametrów S1 i S2, bliskie niemalże zeru, sugerują, że przebadane utwory należy uznać za pozbawione macierzystości względem generowania węglowodorów. Wszelkie informacje możliwe do odczytania z tych wyników, dotyczące stopnia dojrzałości termicznej czy typu kerogenu, w takiej sytuacji należy uznać za niemiernodajne. Z tego też względu próbki tych nie zamieszczono na korelacji indeksu wodorowego do temperatury maksymalnej.

Sylur

Potencjał węglowodorowy próbki utworów wenloku mierzony parametrem HI wynosi 81 mgHC/gTOC, a stopień dojrzałości termicznej materii organicznej wyrażonej za pomocą parametru $T_{\max}$ – 466°C, plasuje to próbkę w zakresie wysokotemperaturowych przemian termokatalitycznych okna gazowego. Zawartość TOC, będąca miarą zasobności w materię organiczną, wynosi 0,84% wag., a wielkość potencjału generacyjnego wyrażonego za pomocą parametru S2 – 0,68 mgHC/g skały. Przebadana próbka jest zatem słabą skałą macierzystą do generowania węglowodorów, która zrealizowała większość swojego potencjału węglowodorowego i może cechować się jedynie pewnym potencjałem gazowym. Zawartość węgla mineralnego związanego w minerałach węglanowych na poziomie 3,28% sugeruje zawartość węglanów dochodzącą do 26%. Dominujący udział wśród minerałów węglanowych stanowi kalcyt.

Dewon

Przebadane próbki utworów żywetu i dewonu dolnego można podzielić na dwie grupy, które w swoim obrębie wykazują spójność w odniesieniu do typu materii organicznej i jej stopnia przeobrażenia termicznego.

Potencjał węglowodorowy HI pierwszej grupy próbek (1558,7–1587,9 i 1598,8–1734,3 m) waha się w granicach 65–142 mgHC/gTOC, a stopień dojrzałości termicznej $T_{\max}$ oscyluje w zakresie 434–448°C. Wyjątkiem jest próbka z głęb. 1558,7 m, której wartość $T_{\max}$ wynosi 312°C, wskazując tym samym na niedojrzałą materię organiczną, połączoną z brakiem macierzystości próbki lub niewiarygodnością wyników, wynikającą z bardzo niskich wartości TOC i innych parametrów pirolitycznych. Ogólnie zawartości TOC tej grupy próbek wynoszą 0,10–3,18% wag., a potencjał generacyjny S2 mieści się w zakresie 0,09–2,62 mgHC/gSkały. Zatem przebadane próbki w większości przypadków (1558,7–1587,9 m), ze względu na niezmiernie niskie wartości parametrów TOC i S2, są próbkami pozbawionymi macierzystości względem generowania węglowodorów. Wyjątkiem w tej grupie próbek są dwie próbki z głęb. 1598,8 oraz 1734,3 m, które ze względu na dobrą i słabą zawartość TOC oraz S2 należy uznać za średnie skały macierzyste, które znajdują się w zakresie niskotemperaturowych przemian termokatalitycznych górnej i środkowej części okna ropnego. Obie próbki mogą stanowić średnie źródło ropy. Przebadana grupa próbek charakteryzuje się w przewodzie gazotwórczą, zdegradowaną i przerobioną materią organiczną typu III, która znajduje się pod silnym wpływem mineralnego matriksu (fig. 42).

Druga grupa próbek, charakteryzująca się dużo wyższymi wartościami HI mieszczącymi się w przedziale 210–330 mgHC/gTOC, jest zdominowana przez gazo- i ropotwórczą materię organiczną typu III i II, która znajduje się w głównej fazie generowania węglowodorów ciekłych. W tej grupie próbek tylko jedna z nich (1539,5 m) jest skałą macierzystą, którą w dodatku można zaklasyfikować jako bardzo dobre źródło ropy. Próbka ta jest w początkowej fazie realizacji swojego potencjału węglowodorowego.

Zawartość węgla mineralnego związanego w minerałach węglanowych w próbkach utworów dewonu mieści się w zakresie 2,63–12,22%, co sugeruje występowanie 21–97% minerałów węglanowych zdominowanych przez kalcyt (1574,7–1577,2 m) i dolomit (1551,2–1568,0 i 1587,9–1594,4 m).

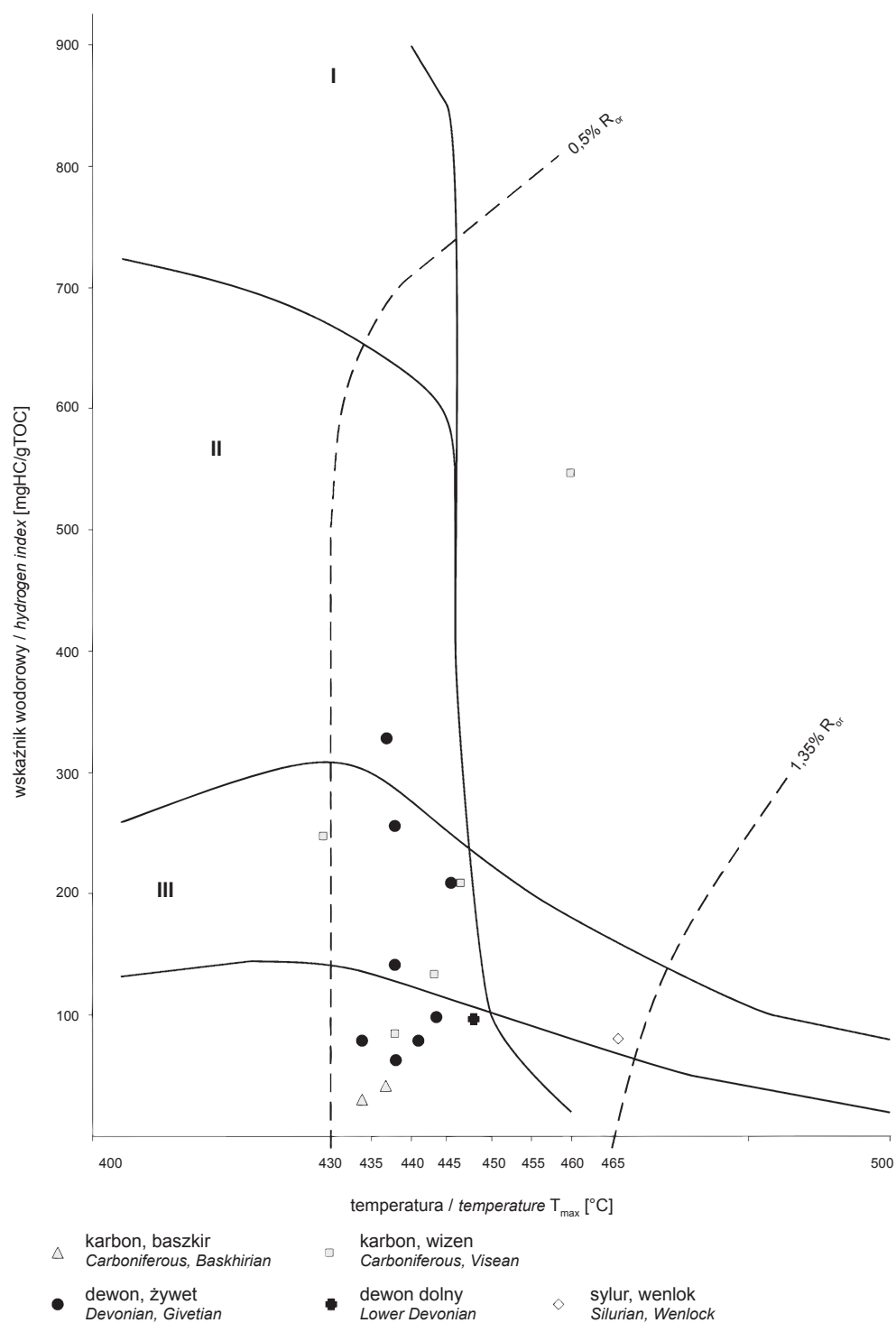


Fig. 42. Zależność między wskaźnikiem wodorowym a temperaturą maksymalną

Relationship between the hydrogen index and temperature in organic matter

Karbon

Próbki utworów karbonu są zdominowane gazotwórczym kerogenem typu III, który w większości znajduje się w głównej fazie generowania węglowodorów ciekłych (fig. 42). Do wyjątków mogą należeć jedynie dwie próbki z głęb. 985,5 i 1238,7 m, które kolejno charakteryzują się niedojrzałą i przejrzałą materią organiczną do generowania węglowodorów. W pierwszym przypadku, ze względu na bardzo wysoką zawartość TOC i S₂ sięgającą odpowiednio 7,45% wag, oraz 18,53 mgHC/gSkały, próbkę należy zaklasyfikować jako bardzo dobrą potencjalną skałę macierzystą,

która dopiero zaczyna realizację swojego potencjału węglowodorowego. W drugim przypadku, ze względu na bardzo niską zawartość TOC wynoszącą zaledwie 0,12% wag, wyniki należy traktować jako niemiernodajne.

Pozostałe próbki utworów karbońskich należy klasyfikować jako słabe i bardzo słabe skały macierzyste do generowania węglowodorów.

Zawartość węgla mineralnego związanego w minerałach węglanowych w próbkach karbonu mieści się w zakresie 0,05–0,46%, co sugeruje występowanie 0,40–3,68% minerałów węglanowych zdominowanych przez kalcyt (985,5 i 1246,5 m), dolomit (1238,7 m) i syderyt (1082,0–1083,0 m).