WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Izabella GROTEK

PETROGRAFIA I DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ ROZPROSZONEJ W OSADACH PALEOZOIKU

WSTĘP

Charakterystykę petrograficzną materii organicznej rozproszonej w profilu osadów paleozoiku z otworu wiertniczego Busówno IG 1 przeprowadzono na podstawie analizy 24 próbek reprezentujących utwory karbonu (12 próbek), dewonu (2 próbki), syluru (4 próbki), kambru (4 próbki) oraz ediakaru (2 próbki). Znaczna część wyników badań zawarta jest w publikacjach (Swadowska, Sikorska, 1998) oraz opracowaniach archiwalnych (Grotek, 2006).

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 oraz impregnacji bitumicznych (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, w przypadku

utworów dewon–kambr/ediakar, materiał witrynitopodobny o cechach optycznych witrynitu (graptolity i stałe bituminy/bitumin) oraz na macerałach witrynitu w osadach karbonu. Składniki te charakteryzują się liniowym wzrostem zdolności odbicia światła wraz ze wzrostem stopnia dojrzałości (Stach i in., 1982). Wymagana wielkość ziaren >5 μ m jest minimalną, niezbędną do uzyskania właściwego wyniku (Jackob, 1972).

Badania wykonano przy użyciu: – wzorców ze szkła optycznego o określonej, stałej refleksyjności: 0,4958; 0,9207; 1,14130 oraz 1,6618%; – filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm; blendy pomiarowej o wielkości 0,16 mm; olejku imersyjnego o $n_D = 1,515$ w temp. 20–25°C.

Analiza jakościowa macerałów grupy liptynitu została wykonana przy użyciu niebieskiego filtra wzbudzającego. Przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP; International..., 1994). Uzyskane wyniki zostały zamieszczone w tabelach 13 i 14.

OMÓWIENIE WYNIKÓW ANALIZ

Karbon

Utwory karbonu (westfal, namur, wizen) przebadane w 12 próbkach osadów klastycznych (2 próbki piaskowca oraz iłowce i mułowce) z interwału głębokości 681,0–1420,2 m zawierają głównie autigeniczną materię organiczną typu humusowego.

Najliczniej reprezentowanym składnikiem organicznym w kompleksie karbońskim jest witrynit, występujący prawie wyłącznie jako jednorodny kolotelinit. Jego ilość zmienia się od 50 do 95% materii organicznej w osadzie, przy czym najmniej licznie (50–60%) jest reprezentowany w utworach namuru (tab. 13, fig. 35).

Witrynit *in situ* tworzy zazwyczaj wydłużone soczewki oraz różnej grubości (9–30 µm) i długości (50–300 µm) laminy, często spękane; czasami ma postać gniazdowych skupień w porach skały. Obserwuje się również drobne (2–9 μm) ostrokrawędziste i obtoczone ziarna witrodetrynitu, pochodzące zazwyczaj z redepozycji. Bardzo rzadko materiał witrynitowy stanowi masę podstawową, zawierającą macerały liptynitu ułożone równolegle do warstwowania skały (klaryt) lub liptynitu i inertynitu (trimaceryt). Sporadycznie (głównie w utworach westfalu oraz we wkładkach węglistych wizenu) występuje telinit o różnym stopniu zachowania budowy komórkowej. Światła komórek najczęściej są wypełnione rezynitem, minerałami ilastymi lub korpokolinitem.

Macerały grupy inertynitu występują powszechnie w osadach karbonu. Ich zawartość wynosi od 10 do 30% materii organicznej w skale (nie występują jedynie w próbce mułowca ze spągu westfalu) (tab. 13, fig. 35). Reprezentowane są najliczniej przez fuzynit, semifuzynit oraz inertodetrynit tworzący niewielkie okruchy.

Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach karbonu

Głębokość pobrania próbki [m]	Stratygrafia	Litologia	Witrynit	Inertynit	Liptynit	R ₀ [%]	Zakres * pomiarów	R _{red} [%]
681,0	Cw	psc	70	20	10	0,65	0,45–0,82	0,79
695,4	Cw	młc	85	10	5	0,68	0,55–0,84	_
739,6	Cw	iłc	80	10	10	0,70	0,50–0,85	0,83
785,4	Cw	młc	95	5	_	0,70	0,52–0,84	-
824,3	Cw	iłc	60	20	20	0,72	0,48–0,83	_
873,0	Cw	młc	65	15	20	0,75	0,52–0,85	-
938,0	Cw	młc	95	-	5	0,73	0,53–0,88	1,04
1088,6	Cn	iłc	60	20	20	0,73	0,52–0,90	_
1154,6	Cn	iłc	50	25	25	0,75	0,57–0,89	0,86
1352,9	Cv	iłc	60	30	10	0,76	0,58–0,94	_
1405,9	Cv	młc	80	15	5	0,78	0,61-1,00	-
1420,2	Cv	psc	80	20	-	0,80	0,59–1,00	0,98

Microscopical analysis of the organic matter dispersed in the Carboniferous sediments

Witrynit – suma witrynitu i huminitu; R_O – średnia refleksyjność witrynitu/huminitu *in situ*; * – zakres pomiarów współczynnika R_O na macerałach witrynitu i huminitu in situ; R_{red} – średnia refleksyjność witrynitu redeponowanego; iłc – iłowiec, młc – mułowiec, psc – piaskowiec; Cw – westfal, Cn – namur, Cv – wizen

Witrynit – sum of the vitrinite and huminite; R_o – random value of the vitrinite and huminite *in situ* reflectivity; * – range of the reflectivity index of the *in situ* vitrinite and huminite macerals; R_{red} – random value of the reworked vitrinite; itc – claystone, mtc – mudstone, psc – sandstone; Cw – Westphalian, Cn – Namurian, Cv – Visean

Tabela 14

Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach dewonu, syluru i kambru

Microscopical analysis of the organic matter dispersed in the Devonian, Silurian and Cambrian sediments

Głębokość pobrania próbki [m]	Stratygrafia	Litologia	W SB	Zoo	Iner.	Lip. [%]	AOM [%]	<i>R</i> ₀ [%]	Zakres* pomiarów
1781,6	D	młc	49	29	3	6	13	0,94	0,72–1,10
1955,6	D	młc	36	48	2	4	10	0,98	0,82-1,18
2173,6	Sp	iłc	16	36	-	3	45	1,07	0,90–1,30
2328,5	Sp	iłc	28	30	-	_	42	1,30	1,10–1,45
2698,0	Sld	łpk	13	16	3	-	68	1,75	1,50-2,06
2863,0	Sw	łpk	9	4	3	-	84	1,76	1,40–2,12
3025,3	Cm ₁	psc	6	_	-	—	94	2,34	1,80–2,90
3105,5	Cm ₁	iłc	5	_	-	-	95	3,10	2,90–3,21
3281,1	Cm ₁	psc	38	_	-	-	62	2,42	1,83–2,89
3400,0	Cm ₁	iłc	80	_	-	—	20	1,98	1,40–2,30
3584,0	ECm	iłc	59	_	_	_	41	2,66	1,86–3,35
3703,0	ECm	iłc	65	_	_	_	35	2,75	1,90–3,25

AOM – asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego; WTP – materiał organiczny witrynitopodobny o cechach optycznych witrynitu; SB – stałe bituminy; Zoo – zooklasty (graptolity); Iner – inertynit; Lip – liptynit; hk – łupek; D – dewon; Sp – sylur przydol; Sld – sylur ludlow; Sw – sylur wenlok; Cm_1 – kambr dolny; ECm – ediakar; inne objaśnienia jak do tabeli 13

AOM – organo-mineral association bitumine type; WTP – vitrinite-like organic matter; SB – solid bitumen; Zoo – zooclasts (graptolithes); Iner. – inertinite; Lip. – liptinite; hpk – shale; D – Devonian; Sp – Silurian Pridoli; Sld – Silurian Ludlow; Sw – Silurian Venlock; Cm_1 – Lower Cambrian; ECm – Ediacaran; for other explanations see table 13



Fig. 35. Skład maceralny materii organicznej w osadach karbonu

Distribution of organic matter content in the Carboniferous sediments

W grupie fuzynitu wyróżnia się postaci cienko- i grubościankowe oraz pirofuzynity. Fuzynity występują zarówno jako macerały *in situ*, jak i redeponowane. Tworzą różnej wielkości okruchy, soczewki i laminy o grubości od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, sporadycznie 50–90 µm. Najczęściej są to pokruszone i sprasowane komórki roślinne. Semifuzynit ma zazwyczaj formę masywną, rzadko z zachowaną strukturą komórkową. Dość licznie zaznacza się obecność sklerotynitu, marginalnie występuje również makrynit oraz drobne skupienia mikrynitu (głównie w utworach namuru i wizenu).

Bardzo charakterystyczne dla karbońskiej materii organicznej są macerały liptynitu. Stanowią one od 5 do 25% mikrokomponentów organicznych w osadzie. Ich brak zaobserwowano jedynie w próbce mułowca westfalu oraz piaskowca w spągu wizenu. Najliczniej są reprezentowane przez sporynit i kutynit oraz liptodetrynit, fluoryzujące w kolorach od żółtego do pomarańczowobrunatnego. Sporynit jest zbudowany z fragmentów oraz dobrze zachowanych mikroi makrospor zarówno gładkich, jak i z wyraźną ornamentacja. Tworzy on formy owalne, eliptyczne i robaczkowate silnie spłaszczone. Pokruszone fragmenty spor układają się często w laminy. Obserwuje się również obecność pojedynczych osobników. Barwy fluorescencyjne sporynitu w badanych osadach zmieniają się od jasnożółej po pomarańczowobrunatną. Kutynit występuje najczęściej w formie falistych lamin i wstążek różnej długości; często spotykane są bardzo dobrze zachowane okazy o wyraźnych, charakterystycznych ząbkowanych brzegach. Charakteryzuje się on wyraźnymi barwami fluorescencyjnymi w różnych odmianach koloru żółtego. Znacznie rzadziej spotykany jest rezynit, wypełniający najczęściej wnętrza komórek lub tworzący pojedyncze soczewki, pasemka lub formy drobnodyspersyjne. Lokalnie obserwuje się występowanie alginitu i bituminitu.

Analizowane osady karbonu są niezbyt silnie przeobrażone. Wartość wskaźnika R_O pomierzona na autogenicznym witrynicie zmienia się od 0,47 do 1,00%. Wyliczone wartości średnie wahają się od 0,65% R_O w stropie westfalu do 0,80% w spągu wizenu (tab. 13; fig. 36, 37). Materiał redeponowany charakteryzują wartości refleksyjne od 0,79 do 0,98%. Powyższe dane świadczą o dojrzałości badanych utworów do generowania ciekłych węglowodorów (Taylor i in., 1998) przy maksymalnej paleotemperaturze diagenezy w granicach od 60 do 100°C (Łopatin, 1971; Bostic, 1973; Gaup, Batten, 1985).

Dewon

Osady dewonu przeanalizowano w 2 próbkach mułowca z głębokości 1781,6 i 1955,6 m. Skład petrograficzny materii organicznej stanowi głównie materiał witrynitopodobny reprezentowany przez stałe bituminy/bitumin (36–49%) oraz zooklasty (głównie graptolity; 29–48%). Występuje on w formie cienkich (2–7 do 20 μ m) żyłek i soczewek. Z materiałem tym współwystępuje asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego (10–13%), stanowiąca mieszaninę składników mineralnych (minerały ilaste) oraz silnie zdyspergowanych nieidentyfikowalnych mikrokomponentów organicznych.

Fig. 36. Skład maceralny materii organicznej w osadach dewonu, syluru, kambru i ediakaru

Pozostałe objaśnienia jak na fig. 35

Distribution of organic matter content in the Devonian, Silurian, Cambrian and Ediacaran sediments

For other explanations see Fig. 35

Występuje ona najczęściej w postaci przemazów, gniazdowych skupień oraz soczewkowatych ciał.

W niewielkiej ilości (2–3%) towarzyszy jej detrytus inertynitowy (inertodetrynit) oraz macerały grupy liptynitu (4–6%) reprezentowane przez liptodetrynit oraz alginit, fluoryzujące w kolorze żółtym i pomarańczowobrunatnym (tab. 14; fig. 36).

Stopień dojrzałości materii organicznej z utworów dewonu jest nieco wyższy niż organiki karbońskiej. Pomierzone wartości współczynnika refleksyjności zmieniają się w granicach 0,78–1,18%, przy wyliczonych średnich w granicach 0,94–0,98 % R_O (tab. 14; fig. 37, 38). W skali generowania węglowodorów badane utwory znajdują się w tzw "oknie ropnym", przy maksymalnych paleotemperaturach oddziałujących na osad rzędu 90–100°C.

Sylur

Osady syluru (przydol, ludlow, wenlok) zostały przeanalizowane w 4 próbkach iłowców i łuków ilastych pochodzących z interwału głębokości 2173,6–2863,0 m. Utwory te charakteryzują się zmienną zawartością materii organicznej. Najliczniej jest ona reprezentowana w próbce z osadów wenloku, ku stropowi syluru jej ilość wyraźnie maleje.

Podstawowym składnikiem organicznym analizowanych utworów syluru jest asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego (AOM), której zawartość wzrasta od stropu badanych osadów (przydol – 42%) ku spągowi (wenlok – 84%) (tab. 14; fig. 36). W osadach przydolu oraz ludlowu występuje ona najczęściej w postaci lamin oraz soczewkowatych i gniazdowych skupień. Towarzyszy jej wzrastająca ku stropowi syluru ilość stałych bituminów i zooklastów oraz nieliczne (około 3%) maceraty grupy inertynitu.

W utworach wenloku AOM stanowi podstawową masę skalną, w której tkwią drobne (2–5 μ m) ziarna, cienkie żyłki i laminy stałych bituminów oraz różnej wielkości (od kilku do kilkuset μ m) fragmenty zooklastów (graptolity).

W najsłabiej przeobrażonych warstwach przystropowych (przydol) występuje niewielka ilość macerałów liptynitu (3%), reprezentowanych przez alginit oraz liptodetrynit, fluoryzujące w kolorze żółtym i żółtopomarańczowym (tab. 14; fig. 36). W większości próbek obserwuje się niezbyt liczne impregnacje bitumiczne fluoryzujące w kolorze brunatnym.





Values of vitrinite reflectance index versus depth

Stopień przeobrażenia materii organicznej występującej w osadach syluru ulega znacznym wahaniom związanym z głębokością ich pogrążenia. Skrajne średnie wartości współczynnika R_O zmieniają się od 1,07% (2173,6 m – przydol) do 1,76% (2863,0 m – wenlok) przy rozrzucie pomiarów 0,90–2,12% (tab. 14; fig. 37, 38). Tak duży zakres pomia-

rów pomiędzy stropem i spągiem badanych osadów jest związany ze zjawiskiem anizotropii, szczególnie wyranie zaznaczającym się w silniej przeobrażonych warstwach spągowych. W skali generowania węglowodorów utwory stropu syluru znajdują się w tzw "oknie ropnym", przy maksymalnych paleotemperaturach oddziaływujących na osad rzędu

Karbon



liczba pomiarów

25⁻ 20⁻ 15⁻ 10⁻ 25-Westfal głęb. 1154,6 m Namur 20 głęb. 681,0 m 15 10 5. 5 R_o [%] 0,45 0,50 0,55 0,60 0,65 0,70 0,75 0,80 0,85 0,50 0,55 0,60 0,65 0,70 0,75 0,80 0,85 25 25 głęb. 1352,9 m Wizen głęb. 739,6 m 20. 20 15 15· 10 10. 5 5 0,45 0,50 0,55 0,60 0,65 0,70 0,75 0,80 0,85 0,65 0,75 0,50 0,55 0,60 0,70 0,80 0,85 25 25 głęb. 1420,2 m 20 głęb. 785,4 m 20 15 15· 10 10 5 5 0,45 0,55 0,60 0,65 0,70 0,85 0,50 0,75 0,80 0,75 0,85 0,55 0,60 0,65 0,70 0,80 0,90 25 głęb. 842,3 m 20 15 10. 5 Dewon 0,45 0,50 0,55 0,60 0,65 0,70 0,75 0,80 0,85 25-20-15-10-10-25 głęb. 938,0 m głęb. 1781,6 20 15 10 5 5 0,50 0,65 0,70 0,75 0,80 0,85 0,90 0,95 1,00 1,05 1,10 0,55 0,60 0,65 0,70 0,75 0,80 0,85 25 25 głęb. 1955,6 m 20 głęb. 1088,6 m Namur 20 15 15 10 10 5 5 0,80 0,85 0,90 0,95 1,00 1,05 1,10 0,75 0,65 0,70 0,75 0,80 0,50 0,55 0,60 0,85 0,90



Reflectograms of vitrynite-like material from the Carboniferous and Devonian sediments

0,90

0,90 0,95

0,95 1,00

1,15 1,20 100–150°C, natomiast dojrzałość termiczna osadów ludlowu i wenloku odpowiada głównej fazie generowania gazów i maksymalnym paleotemperaturom około 180°C.

Kambr-ediakar

Osady dolnego kambru, przeanalizowane w 3 próbkach iłowców i piaskowców o spoiwie ilastym z interwału głębokości 3025,3-3400,0 m, zawierają skąpą materię organiczną reprezentowaną przez silnie zdyspergowane, drobne (2-6 µm) ziarna materiału witrynitopodobnego (stałe bituminy/bitumin) tworzące wraz z materiałem ilastym asocjację organiczno-mineralna typu bitumicznego, stanowiącą od 20 (warstwy spagowe) do 95% (warstwy stropowe) materii organicznej w skale (tab. 14; fig. 36). W iłowcach występuje ona w postaci smużystych i gniazdowych skupień lub jest bezładnie rozproszona, stanowiąc często podstawową masę skalną. W piaskowcach wypełnia pory w skale lub otacza ziarna kwarcu, tworząc rodzaj spoiwa kontaktowego. Z asocjacją organiczno-mineralną typu bitumicznego współwystępuje zazwyczaj homogeniczny bitumin w ilości 5-80% składu materii organicznej. Ma on najczęściej postać drobnych ziaren, soczewkowatych skupień lub żyłek o grubości 2-5 µm.

Utwory ediakaru przeanalizowane w 2 próbkach iłowców z głębokości 3584,0 (ubogie w materię organiczną) i 3703,0 m (wzbogacone w materię organiczną) zawierają analogiczny pod względem jakościowym materiał organiczny. Jego głównym komponentem są składniki witrynitopodobne (odpowiednio 59 i 65%) oraz asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego (41 i 35%) (tab. 14; fig. 36). Forma występowania obu komponentów jest podobna do obserwowanej w osadach kambru dolnego (różnej wielkości ziarna, 3–8 μ m), cienkie żyłki i pasemka bituminu osiągające rozmiary 20–50 μ m (próbka z głęb. 3703,0 m) oraz soczewkowate i gniazdowe skupienia asocjacji organiczno-mineralnej.

Materia organiczna w utworach ediakaru, podobnie jak dolnego kambru, jest generalnie niezbyt dobrze zachowana, gdyż jej struktura została zmieniona przez metamorfizm. Pierwotne składniki liptynitowe (glony) nie występują w badanych osadach ze względu na wysoki stopień ich dojrzałości termicznej. Powszechne są natomiast impregnacje bitumiczne, bardzo słabo zaznaczające się w świetle białym, łatwo wyróżnialne w świetle niebieskim, w którym fluoryzują z różną intensywnością w barwach od żółtopomarańczowej po ciemnobrunatną

Stopień dojrzałości utworów dolnego kambru oraz ediakaru jest bardzo wysoki, wskazując na tzw. przejrzałą fazę generowania węglowodorów z ewentualną możliwością generowania gazów suchych wysokometanowych. Materia organiczna wykazuje silne właściwości anizotropii co powoduje, że wartości pomiarów współczynnika refleksyjności zmieniają się w bardzo szerokim zakresie od 1,40 (R_O minimalne) – 3,21% (R_O maksymalne) w osadach dolnego kambru oraz od 1,86 do 3,35% w utworach ediakaru (tab. 14; fig. 39). Średnia refleksyjność zmienia się od 1,98 do 3,10% (kambr dolny), niewykazując ścisłego związku z głębokością pogrążenia osadów (tab. 14; fig. 37).

Przedstawione średnie wartości refleksyjne wskazują na wysokie paleotemperatury diagenezy utworów kambru/ediakaru w badanym profilu osadów, rzędu 180–250°C.

Ewa KLIMUSZKO

GEOCHEMIA UTWORÓW SYLURU I KARBONU

WSTĘP

Podstawowe badania geochemiczne materii organicznej w otworze wiertniczym Busówno IG 1 były przeprowadzone tylko dla utworów syluru i karbonu. Badania biomarkerów określające typ genetyczny, stopień przeobrażenia i środowisko depozycji materii organicznej w rozszerzonym zakresie były przeprowadzone jedynie dla związków wydzielonych z utworów syluru.

ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

Kompleks utworów karbonu zawiera bardzo zróżnicowaną ilość węgla organicznego. Szczególnie dotyczy to utworów górnego karbonu (westfal), w którym zawartość węgla organicznego waha się od 0,54 do 9,50 % (tab. 15, fig. 40). Przebadane utwory karbonu są słabymi skałami macierzystymi do generowania węglowodorów.

Wyższa ilość węgla organicznego, powyżej 1%, występuje w centralnej części profilu górnego karbonu i w stropie profilu utworów dolnego karbonu, w wizenie (tab. 15, fig. 40).

Ilość bituminów wydzielonych z tych skał jest również bardzo zróżnicowana. Uwzględniając niepełne dane można

jednak zauważyć, że podwyższona ilość składników labilnych została wydzielona jedynie w środkowej części profilu utworów górnego karbonu (tab. 15). Podwyższona ilość bituminów występuje w partii utworów zawierających niewysoką ilość węgla organicznego. Bituminy te wykazują wysoką wartość współczynnika migracji, co pozwala sądzić, że są epigenetyczne (Gondek, 1980).

Bituminy pochodzące z utworów górnego karbonu zawierają niewielki procent węglowodorów, natomiast znaczny jest w nich udział żywic i asfaltenów (fig. 41). Procentowy udział węglowodorów nasyconych i aromatycznych jest zmienny (tab. 15).



Dane geochemiczne

Geochemical data

Głębokość pobrania próbki [m]	Stratygrafia	Litologia	Zawartość bituminów [%]	Zawartość Corg. [%]	Zawartość weglowodo- rów w bituminach [%]	Zawartość węglowodo- rów w skale [%]	Zawartość węglowodo- rów nasyconych w węglo- wodorach [%]	Zawartość węglowodorów arom. w węglow. [%]	Zawartość żywic i asfaltenów [%]	Współczymik migracji
667,6		MLC	_	1,00	_	_	_	_	_	_
681,0		PSC	0,020	0,65	19,0	0,004	7,0	12,0	81,0	0,006
695,4		MLC	0,150	0,68	29,0	0,043	17,0	12,0	71,0	0,063
738,2		ILC	_	6,70	_	_	_	_	_	_
739,6		ILC	0,267	0,70	31,0	0,083	18,0	13,0	69,0	0,118
764,2	Cw	ILC	0,077	_	44,0	_	23,0	21,0	56,0	_
785,4		MLC	0,162	0,70	17,0	0,027	9.0	8,0	83,0	0,038
799,8]	MLC	_	9,50	_	_	_	_	_	_
839,2	-	MLC	_	1,81	_	_	_	_	-	_
842,3		ILC	0,039	0,72	_	_	_	_	-	_
873,0		MLC	0,053	0,75	41,0	0,022	19,0	22,0	59,0	0,029
904,9		ILC	_	0,54	_	_	_	_	-	_
1154,6		ILC	0,006	0,75	_	_	_	_	-	_
1280,2	Cn	ILC	_	0,93	_	_	_	—	-	_
1372,8		ILC	_	2,80	_	_	_	_	_	_
1405,9	Cv	MLC	0,016	0,78	60,0	0,010	19,0	41,0	40,0	0,013
1420,2		PSC	0,018	0,80	_	_	_	_	-	_
1949,8	D	MLC	0,011	0,34	-	_	_	_	_	_
2170,3		MLC	0,027	0,34	76,4	0,008	63,5	12,9	23,6	0,023
2323,8	Sp	MLC	0,022	0,42	77,8	0,017	67,0	10,8	22,2	0,040
2491,5		MLC	0,020	0,58	72,8	0,014	60,9	11,9	27,2	0,024
2636,8		ILC	0,018	0,82	43,0	0,007	35,6	7,4	57,0	0,008
2693,3		ILC	0,011	0,90	65,7	0,007	50,6	14,6	34,8	0,008
2752,3		ILC	0,011	0,75	40,9	0,004	30,7	10,2	59,1	0,005
2799,5		ILC	0,013	1,02	41,7	0,005	29,2	12,5	58,3	0,005
2830,5		ILC	0,013	1,20	26,0	0,003	10,4	15,6	74,0	0,003
2872,5	Sw	ILC	0,012	1,67	27,0	0,003	18,0	9,0	73,0	0,002

Litologia: PSC – piaskowiec, MLC – mułowiec, ILC – iłowiec; lithology: PSC – sandstone, MLC – mudstone, ILC – claystone Stratygrafia: Cw – karbon westfal, Cv – karbon wizen, Sp – sylur przydol, Sld – sylur ludlow, Sw – sylur wenlok; stratigraphy: Cw – Carboniferous Westphalian, Cv – Carboniferous Visean, Sp – Silurian Pridoli, Sld – Silurian Ludlow, Sw – Silurian Wenlock



Skała macierzysta Source rock

Fig. 40. Zawartość procentowa wegla organicznego w utworach paleozoiku w zależności od głębokości

Ocena macierzystości skał wg Petersa (1986)

TOC (%) content versus depth in the Palaeozoic sediments in the Busówno IG 1 borehole

Assessment of quality source rocks after Peters (1986)





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

Zawartość węgla organicznego w profilu utworów syluru zmienia się wraz z głębokością. Podwyższona zawartość węgla organicznego (1,20–1,67%) została stwierdzona w ilastych utworach wenloku i spągu utworów ludlowu. Utwory te wykazują cechy "dobrych skał macierzystych" (tab. 15, fig. 40). W kierunku stropu kompleksu sylurskiego zawartość węgla organicznego w osadach systematycznie zmniejsza się. Zawartość bituminów w utworach syluru jest mała (tab. 15). Udział węglowodorów w bituminach zmienia się od 26% w spągu do 77,8% w stropie osadów (tab. 15). Stosunkowo duża ilość bituminów i mała zawartość węgla organicznego, znaczny udział węglowodorów a niewielki produktów ciężkich (żywic i asfaltenów) w bituminach, jak również procentowa przewaga frakcji węglowodorów nasyconych nad węglowodorami aromatycznymi (fig. 41) sugeruje, że bituminy w utworach górnego syluru (przydol) są epigenetyczne (Gondek, 1980).

ŚRODOWISKO DEPOZYCJI MATERII ORGANICZNEJ JEJ TYP GENETYCZNY I STOPIEŃ DOJRZAŁOŚCI

Dystrybucja n-alkanów wydzielonych z materii organicznej występującej w utworach górnego karbonu wykazała jej zróżnicowany skład w pionowym profilu. W spągu i centralnej części tego kompleksu skalnego w materii organicznej współwystępują związki pochodzenia sapropelowego i humusowego o czym świadczy znaczna ilość związków zawierających 17 i 29 węgli w cząsteczce. W stropowej części utworów materia organiczna ma skład humusowy, co wynika z obecności głównie związków zawierających 27 i 25 węgli w cząsteczce. Współczynniki CPI, których wartości wynoszą znacznie powyżej jedności, wskazując na niewielki stopień przeobrażenia materii organicznej występującej w tych utworach (tab. 16). Środowisko sedymentacji materii organicznej jest zmienne w pionowym profilu utworów westfalu. Stosunek ilości węglowodorów izoprenoidowych pristanu do fitanu (Pr/Ph) w spągu i stropie tych utworów wskazuje, że materia organiczna tworzyła się w warunkach redukcyjnych. Wartość wskaźnika Pr/Ph wyliczona dla centralnej części utworów westfalu sugeruje, że w basenie sedymentacyjnym panowały utleniające warunki środowiska (tab. 16).

Rozkład zawartości n-alkanów pochodzących z materii organicznej rozproszonej w utworach wizenu wskazuje, że jej źródłem są głównie bakterie i w mniejszym stopniu algi, a udział materii pochodzenia humusowego jest niewielki.

Wskaźniki geochemiczne dla bituminów z paleozoicznych skał macierzystych

Stratygrafia	Głęb. pobr. próbki [m]	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	CPI Tot	CPI 17-23	CPI 25-31	n-Cmax
Cw	695,4	0,58	n.oz	n.oz.	1,29	1,18	1,44	C ₂₇ , C ₂₅
	764,2	2,44	n.oz	n.oz.	1,29	1,28	1,32	C _{17,} C ₂₉
	873,0	0,85	n.oz.	n.oz.	1,13	1,19	1,10	C ₂₉ , C ₁₇
Cv	1405,9	1,09	n.oz.	n.oz	0,98	0,99	0,87	C ₂₀
	1437,0	0,81	n.oz.	n.oz	1,00	1,00	0,94	C ₂₀ , C ₁₉
Spri	2170,3	1,53	0,49	0,36	1,03	1,03	1,02	C ₁₇
	2491,5	1,51	0,41	0,31	1,03	1,03	1,11	C ₁₇
	2636,8	0,97	0,39	0,45	1,03	1,02	1,14	C ₁₇
Sld	2693,3	0,69	0,36	0,49	1,01	0,99	1,10	C ₁₈
	2752,3	0,64	0,33	0,47	0,99	0,97	1,23	C ₁₈
Sw	2830,5	0,64	0,36	0,51	0,99	0,97	0,92	C ₁₈
	2872,5	0,66	0,37	0,52	0,99	0,97	1,11	C ₁₈

Geochimical indices for bitumens from the Palaeozoic source rocks

Stratygrafia: Cw - karbon westfal, Cv - karbon wizen, Spri - sylur przydol, Sld - sylur ludlow, Sw - sylur wenlok

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

Pr/n-C₁₇ - stosunek zawartości węglowodoru izoprenoidowego pristanu (Pr) do n-alkanu C₁₇ (n-C₁₇) w badanej próbce

 $Ph/n-C_{18}$ – stosunek zawartości weglowodoru izoprenoidowego fitanu (Ph) do n-alkanu C_{18} (n- C_{18}) w badanej próbce

CPI (Tot) - wartość współczynnika CPI (Carbon Preference Index) wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 31 węgli w cząsteczce wg. Kotarba i in. (1994): $(C_{12} + C_{10} + ... + C_{27} + C_{20}) + (C_{10} + C_{21} + ... + C_{20} + C_{21})$

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

CPI (17-23) - wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 23 węgli w cząsteczce wg. Kotarba i in. (1994):

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

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

$$\operatorname{CPI}_{(25-31)} \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29}) + (C_{27} + C_{29} + C_{31})}{2(C_{26} + C_{28} + C_{30})}$$

n-C_{max} – n-alkan, którego zawartość jest największa w całej masie oznaczonych n-alkanów w badanej próbce; n.oz. – nie oznaczono

Stratigraphy: Cw - Carboniferous Westphalian, Cv - Carboniferous Visean, Sp - Silurian Pridoli, Sld - Silurian Ludlow, Sw - Silurian Wenlock Pr/Ph - pristane (Pr) and phytane (Ph) ratio; $Pr/n-C_{17} - pristane$ (Pr) to n-alkane C_{17} (n- C_{17}) ratio; $Ph/n-C_{18} - phytane$ (Ph) to n-alkane C_{18} (n- C_{18}) ratio CPI_{Tot} - the value of coefficient CPI (Carbon Preference Index) for the n-alkanes C₁₇-C₃₁ (after Kotarba et al., 1994):

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

CPI₁₇₋₂₃ – the value of coefficient CPI for the n-alkanes C_{17} – C_{23} (after Kotarba *et al.*, 1994): $CPI_{17-23} = \frac{(C_{17} + C_{19} + C_{21}) + (C_{19} + C_{21} + C_{23})}{2 \cdot (C_{18} + C_{29} + C_{22})}$

 $\mathbf{CPI}_{25-31} - \text{the value of coefficient CPI for the n-alkanes } \mathbf{C}_{25} - \mathbf{C}_{31} \text{ (after Kotarba$ *et al.* $, 1994): } \mathbf{CPI}_{25-31} = \frac{(\mathbf{C}_{25} + \mathbf{C}_{27} + \mathbf{C}_{29}) + (\mathbf{C}_{27} + \mathbf{C}_{29} + \mathbf{C}_{31})}{2 \cdot (\mathbf{C}_{26} + \mathbf{C}_{28} + \mathbf{C}_{30})};$

n-Cmax - n-alkane maximum contents; n.oz. - not examined

Świadczy o tym obecność głównie związków o parzystej liczbie węgli w cząsteczce, pochodzących z rozkładu bakterii (Maliński, Witkowski, 1988), jednocześnie mniejsza ilość związków C19, C21, C23 i C25 pochodząca z rozkładu alg i niewielka ilość C₂₅ łączona z materią typu humusowego. Wartość współczynników CPI poniżej jedności w stropowej części utworów spowodowana jest znaczną ilością związków parzystowęglowych. W spągu utworów wartość CPI_{Tot} i CPI₁₇₋₂₃ wynosi 1,00, co sugeruje wysoki stopień przeobrażenia materii organicznej. Jednocześnie wartość ta jest wypadkową stopnia przeobrażenia i składu badanej materii organicznej (tab. 16). Stosunek zawartości weglowodorów izoprenoidowych pristanu i fitanu wydzielonych z materii organicznej w utworach wizenu jest zmienny. Wartość wskaźnika Pr/Ph powyżej jedności wyliczona dla stropowej partii utworów wizenu, sugeruje, że materia organiczna pochodząca z tych osadów tworzyła się w środowisku utleniającym, natomiast przewaga ilościowa fitanu nad pristanem, występująca w spągu osadów, określa środowisko w basenie sedymentacyjnym w tym okresie jako redukcyjne (Didyk i in., 1978).

Analiza n-alkanów wykazała, że w górnym sylurze (przydol) materia organiczna pochodzi z rozkładu alg morskich (max. C_{17}), podobnie jak w stropowej partii utworów ludlowu. W niższych partiach utworów ludlowu, podobnie jak w osadach wenloku, występuje materia organiczna zawierająca znaczną ilością bakterii, o czym świadczy przewaga związków o parzystej liczbie węgli w cząsteczce nad pozostałymi związkami (max. C_{18}) (tab. 16).

Stosunek węglowodorów izoprenoidowych pristanu i fitanu (Pr/Ph) sugeruje, że materia organiczna w utworach górnego syluru osadzała się w środowisku utleniającym, natomiast materia organiczna pochodząca z osadów ludlowu i wenloku tworzyła się w środowisku redukcyjnym (tab. 16).

Wyniki analizy związków z grupy terpanów wykazały, że materia organiczna występująca w utworach syluru w całym profilu pionowym wykazuje podobny stopień przeobrażenia.

W całym profilu osadów syluru ilość związku 22-, 29-, 30-trisnorhopanu w jego biologicznej formie (T_m) jest większa niż ilość przetworzonej formy geologicznej T_s, co pozwala stwierdzić stosunkowano niewielki stopień przeobrażenia badanej materii organicznej (Peters, Moldowan, 1993). Wskaźnikiem dojrzałości materii organicznej jest również stosunek związków z grupy steranów, wyrażający się ilością diasteranów do ilości steranów regularnych, obecnych w badanych utworach. Diasterany są związkami będącymi trwalszą formą związków niż grupa steranów regularnych, które są związkami mniej trwałymi na działania termiczne i łatwiej ulegają przeobrażeniu w procesie dojrzewania (Peters i in., 1990). Współzależność wskaźników Ts /(T_s+T_m) i ilościowego stosunku związków z grupy diasteranów do związków z grupy steranów regularnych przedstawia wykres skonstruowany wg Zhanga i innych (2000) dla badań materii organicznej (fig. 42). Wartości wskaźników geochemicznych sugerują, średnio zaawansowane przeobrażenie materii organicznej obecnej w utworach syluru w tym otworze (tab. 17).

W grupie triterpanów przeważają związki pentacykliczne nad tricyklicznymi, co potwierdza znaczny udział bakterii, które są materiałem wyjściowym dla związków pentacyklicznych (hopany), jak również świadczy o stosunkowo niewielkim przeobrażeniu materii organicznej (Aquino Neto i in., 1983).

Wśród badanych związków pentacyklicznych $C_{30}H$ (17 α 21 β -hopan) ilościowo dominuje nad $C_{29}H$ (17 α 21 β -norhopa-



Fig. 42. Wykres zależności pomiędzy wskaźnikiem dojrzałości $T_s/(T_s + T_m)$ a stosunkiem diasterany/sterany regularne we frakcji węglowodorów nasyconych, wydzielonych z materii organicznej rozproszonej w utworach syluru

Relationship between maturity index $T_s/(T_s + T_m)$ and diasteranes/regular steranes index of the fraction of saturated hydrocarbons from organic matter in the Silurian sediments

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

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

Głębokość pobrania próbki [m]	Stratygrafia	$T_{s}/(T_{s}{+}T_{m})$	T / (T+P)	C ₃₀ H / (C ₃₀ HC ₂₉ H)	C ₃₀ M / (C ₃₀ H+C ₃₀ M)	C ₃₁ H22S / (22S+22R)	$C_{24}TE/C_{23}T$	C ₃₅ H / (C ₃₅ H +C ₃₁ H)	Hopany / sterany	Disterany / sterany reg. $C_{27}D / C_{27}St+ C_{27}D$	C27S/C28S/C29S [%]
2170,3	Sp	0,41	0,28	0,57	0,10	0,61	0,32	_	5,20	0,55	29,2/29,4/41,4
2491,5		0,38	0,36	0,52	0,11	0,60	0,29	_	5,44	0,46	25,2/9,6/65,2
2636,8		0,39	0,38	0,52	0,08	0,58	0,24	0,12	4,21	0,39	22,9/24,3/52,8
2693,3	Sld	0,44	0,23	0,60	0,08	0,59	0,24	0,11	4,62	0,37	19,9/25,9/54,2
2752,3	1	0,42	0,40	0,52	0,08	0,58	0,43	0,12	3,73	0,42	27,9/23,7/48,4
2830,5		0,39	0,37	0,53	0,12	0,58	0,27	0,10	4,78	0,47	24,3/24,0/51,7
2872,5	Sw	0,37	0,36	0,52	0,09	0,59	0,26	0,13	5,89	0,62	19,8/20,4/59,8

Ts/(Ts+Tm) – stosunek zawartości związku 22,29,30-trisnorhopanu-II (Ts) do sumy zawartości związków: 22,29,30-trisnorhopanu-II (Ts) i 22,29,30-trisnorhopanu (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 związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17\alpha 21\beta(H) - hopanu do sumy zawartości hopanu do sumy$

 $C_{30}M/(C_{30}H+C_{30}M)$ – stosunek zawartości związku 17 β 21 α (H)-moretanu do sumy zawartości związku 17 α 21 β (H)-hopanu i zawartości związku 17 β 21 α (H)-moretanu

 $C_{31}H22S/(22S+22R) - stosunek zawartości związku 17\alpha 21\beta(H)-homohopanu-epimeru 22S do do sumy zawartości 17\alpha 21\beta(H)-homohopanu - epimerów 22S i 22R$

C24TET/C23T - stosunek zawartości związku C24 tetracyklicznego do zawartości związku C23 tricyklicznego

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

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

Diasterany / sterany reg. – stosunek zawartości związków z grupy diasteranów do zawartości związków z grupy steranów regularnych

 $C_{27}\!/C_{28}\!/C_{29}\,S$ [%] – procentowy udział poszczególnych związków z grupy steranów

 ${\it Stratygrafia: Sp-sylur \ przydol, \ Sld-sylur \ ludlow, \ Sw-sylur \ wenlok}$

nem), co pozwala wnioskować, że materia organiczna osadzała się w facji skał klastycznych. W stropowych partiach utworów wenloku i spągowych partiach utworów ludlowu przewaga związku C_{30} H nad związkiem C_{29} H jest niewielka, co sugeruje, że materia organiczna tworzyła się w skałach ilastych ze znacznym udziałem węglanów. Szereg homohopanów C_{31} – C_{35} o tendencji malejącej potwierdza, że sedymentacja odbywała się w osadach ilastych.

W grupie związków tricyklicznych dominują związki mające od C_{19} do C_{24} węgli z maksymalną zawartością $C_{23}T$.

Podsumowując przedstawione dane, można stwierdzić, że utwory karbonu, a także utwory syluru nie, zawierają znaczącej ilości węgla organicznego. Szczegółowe badania materii organicznej obecnej w utworach karbonu wskazują, że tworzyła się ona głównie z rozkładu bakterii z niewielkim udziałem alg i humusu w wizenie, natomiast w utworach westfalu znacznie zwiększa się ilość materii organicznej pochodzącej z rozkładu roślin wyższych, której stopień przeobrażenia jest niewysoki.

Materia organiczna występująca w utworach syluru w spągowych partiach pochodzi z rozkładu bakterii. Natomiast w ich wyższych partiach powstała z rozkładu alg morskich. Materia organiczna w profilu utworów syluru nie jest silnie przeobrażona, a jej stopień przeobrażenia jest w całym badanym profilu zbliżony.