

WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Izabella GROTEK

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

WSTĘP

Charakterystykę petrograficzną materii organicznej rozproszonej w profilu osadów karbonu i dewonu z otworu wiertniczego Lublin IG 1 przeprowadzono na podstawie analizy 10 próbek, reprezentujących utwory karbonu (5 próbek) oraz dewonu (5 próbek). Część danych dotyczących osadów dewonu zamieszczono w publikacji Narkiewicza i in. (1998a).

Podstawę analityczną pracy stanowią badania mikroskopowe wykonane w świetle odbitym białym oraz we fluorescencji umożliwiającej identyfikację, często nierozróżnialnych w świetle białym, składników maceralnych grupy liptynitów oraz impregnacji bitumicznych (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 macerały witynitów oraz materiał witynitopodobny o cechach optycznych wity-

nitów (stałe bituminy/bituminy oraz zooklasty, np. graptolity). Składniki te charakteryzują się liniowym wzrostem zdolności odbicia światła wraz ze wzrostem stopnia dojrzałości (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: 0,4958; 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.

Analizę jakościową macerałów grupy liptynitów wykonano przy użyciu niebieskiego filtra wzbudzającego. Przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP, International..., 1994). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 32.

OMÓWIENIE WYNIKÓW ANALIZ

Karbon. Utwory karbonu (westfal, namur, wizen), przebadane w 5 próbkach osadów klastycznych (iłowiec i mułowiec) z interwału głębokości 1072,5–2001,5 m, zawierają głównie autogeniczną materię organiczną typu humusowego. Najliczniej reprezentowanym składnikiem organicznym w kompleksie osadów karbońskich jest witynit, występujący najczęściej jako jednorodny kolotelinit. Jego zawartość zmienia się od 65 do 72% materii organicznej w osadzie (tab. 32). Witynit *in situ* tworzy laminy oraz soczewki o różnej grubości (6–35 μm) i długości (40–200 μm), czasami ma postać gniazdowych skupień w porach skały. Obserwuje się również drobne (2–10 μm), ostrokrawędziste i obtoczone ziarna witynitów pochodzące z redepozycji. Bardzo rzadko materiał witynitowy stanowi masę podstawową zawierającą macerały liptynitów i inertynitów ułożone równolegle do warstwowania skały (trimaceryt) (próbka utworów westfalu z głębokości 1072,5 m). Sporadycznie w osadach westfalu oraz namuru występuje telinit z zachowaną strukturą komórkową. Światła komórek są wypełnione minerałami ilastymi, żywicami oraz pirytem.

Macerały grupy inertynitów występują powszechnie w osadach karbonu. Ich względna zawartość wynosi od 4 do 12% materii organicznej w skale. Najliczniej są reprezentowane przez fuzynit, semifuzynit oraz inertodetrynit. W grupie fuzynitów wyróżnia się postać cienko- i grubościankową oraz pirofuzynit rozproszony w osadach wizenu z głębokości 2001,5 m. Fuzynty występują zarówno jako macerały *in situ*, jak i redeponowane. Tworzą one różnej wielkości okruchy, soczewki i laminy o grubości od kilku do kilkudziesięciu mikromilimetrów. Najczęściej są to pokruszone i sprasowane komórki roślinne. Semifuzynit ma zazwyczaj formę masywną, amorficzną, rzadko z zachowaną strukturą komórkową. Dość licznie zaznacza się obecność sklerotynitów, marginalnie występują drobne skupienia mikrynitów (głównie w utworach wizenu).

Bardzo charakterystyczne dla karbońskiej materii organicznej są macerały liptynitów. Stanowią one od 3 do 16% mikrokomponentów organicznych w osadzie. Najliczniej są reprezentowane przez sporynit i kutynit oraz liptodetrynit, fluoryzujące w kolorach od żółtego do pomarańczowobrunat-

Tabela 32

Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach karbonu i dewonu
Microscopical analysis of the organic matter dispersed in the Carboniferous and Devonian sediments

Głębokość pobrania próbki [mm]	Stratygrafia	Litologia	Witrynit	WTP	Inertynit	Liptynit	AOM	R_o [%]	Zakres pomiarów*	R_o red [%]
1072,5	Cw	iłc	67		8	16	9	0,67	0,49–0,83	0,92
1478,9	Cn	iłc	70		9	11	10	0,72	0,52–0,95	1,02
1708,9		młc	72		5	12	8	0,76	0,50–0,90	0,98
1936,7	Cv	iłc	65		4	10	21	0,83	0,56–1,00	1,13
2001,5		iłc	68		12	3	17	0,94	0,63–1,15	1,32
2658,9	Dfa	wap		82	7		11	1,74	1,23–2,11	
3747,0		wap		65	5		30	2,57	1,83–2,96	
4147,6	Dfr	wap		88			12	2,55	1,88–3,00	
4391,9	Dżyw	dol		76			24	2,61	1,82–3,04	
4641,0	Deif	wap		87			13	2,63	1,86–3,05	

WTP – materiał wityrynitopodobny; AOM – asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego; R_o – średnia refleksyjność wityrynit i materiału wityrynitopodobnego *in situ*; * – zakres pomiarów współczynnika R_o na macerałach wityrynit oraz materiale wityrynitopodobnym *in situ*; R_o red – średnia refleksyjność wityrynit redeponowanego; **litologia**: iłc – iłowiec, młc – mułowiec, wap – wapień, dol – dolomit; **stratygrafia**: Cw – westfal, Cn – namur, Cv – wizen, Dfa – dewon górny (famen), Dfr – dewon górny (fran), Dżyw – dewon środkowy (żywet), Deif – dewon środkowy (eifel)

WTP – vitrinite-like material; AOM – organo-mineral association bitumine type; R_o – random value of the vitrinite and vitrinite-like material *in situ* reflectivity; * – range of the reflectivity index of the *in situ* vitrinite and vitrinite-like material; R_o red – random value of the reworked vitrinite; **lithology**: iłc – claystone, młc – mudstone, wap – limestone, dol – dolomite; **stratigraphy**: Cw – Westphalian, Cn – Namurian, Cv – Visean, Dfa – Upper Devonian (Famennian), Dfr – Upper Devonian (Frasnian), Dżyw – Middle Devonian (Givetian), Deif – Middle Devonian (Eifelian)

nego. Sporynit jest zbudowany z fragmentów oraz dobrze zachowanych mikrospor. Kutynit występuje najczęściej w formie falistych lamin i wstążek o różnej długości, często spotykane są bardzo dobrze zachowane okazy o wyraźnych, charakterystycznych ząbkowanych brzegach. Znacznie rzadziej jest reprezentowany rezynit, wypełniający zazwyczaj wnętrza komórek lub tworzący pojedyncze soczewki, pasemka lub formy drobnodispersyjne. Lokalnie, głównie w osadach wizen, obserwuje się występowanie alginitu i bituminitu.

Badany kompleks skał karbońskich zawiera zmienną liczbę (9–21%) asocjacji organiczno-mineralnej typu bitumicznego. Występuje ona najczęściej w postaci przemazów, lamin, soczewek i gniazdowych skupień. Miejscami, w iłowcach wizen, tworzy masę podstawową, w której tkwi detrytus organiczny, najczęściej reprezentowany przez liptodetrynit oraz bitumin występujący w formie drobnych (1–5 μm) ziaren lub różnej wielkości amorficznych ciał o soczewkowatych, falistych lub żyłkowatych kształtach.

Dojrzałość termiczna analizowanych osadów karbonu odpowiada głównej fazie generowania ropy naftowej. Wartość wskaźnika R_o , pomierzona na autogenicznym wityrynicie, zmienia się od 0,49 do 1,10%. Wyliczone wartości średnie wahają się od 0,67 (westfal) do 0,94% R_o (wizen), wykazując wyraźną tendencję wzrostową wraz z głębokością pogrzebania osadów (tab. 32; fig. 15, 16). Materiał redeponowany charakteryzują wartości refleksyjne w granicach 0,92–1,32% R_o .

Dane te wskazują na maksymalne paleotemperatury diagenety osadów rzędu 70–100°C (Lopatin, 1971; Bostic, 1973; Gaupp, Batten, 1985).

Dewon. Osady dewonu przeanalizowano w 5 próbkach utworów węglanowych pochodzących z interwału głębokości 2658,9–4641,0 m. Są one reprezentowane przez 3 próbki wapieni z dewonu górnego (fran, famen) oraz 2 próbki wapienia i dolomitu z dewonu środkowego (eifel, żywet) (tab. 32).

Skład petrograficzny materii organicznej stanowi głównie materiał wityrynitopodobny, którego względna zawartość waha się od 65 do 88% (tab. 32). Jest on reprezentowany głównie przez produkty wtórne składające się przede wszystkim ze związków węglowodorowych, takich jak stałe bituminy (bitumin) oraz zooklasty (np. graptolity). W większości próbek materiał wityrynitopodobny występuje w formie cienkich (3–10 μm) żyłek i soczewek, rzadziej w postaci pasemek o grubości dochodzącej do 50–60 μm . Ta forma występowania odnosi się zarówno do stałych bituminów, jak i zooklastów.

W badanych osadach węglanowych dewonu obserwuje się powszechną obecność asocjacji organiczno-mineralnej typu bitumicznego. Stanowi ona od 11 do 30% materiału organicznego w osadzie, występując najczęściej w postaci przeławień oraz gniazdowych wypełnień wolnych przestrzeni w skale. Jedynie w próbce wapienia famenu z głębokości

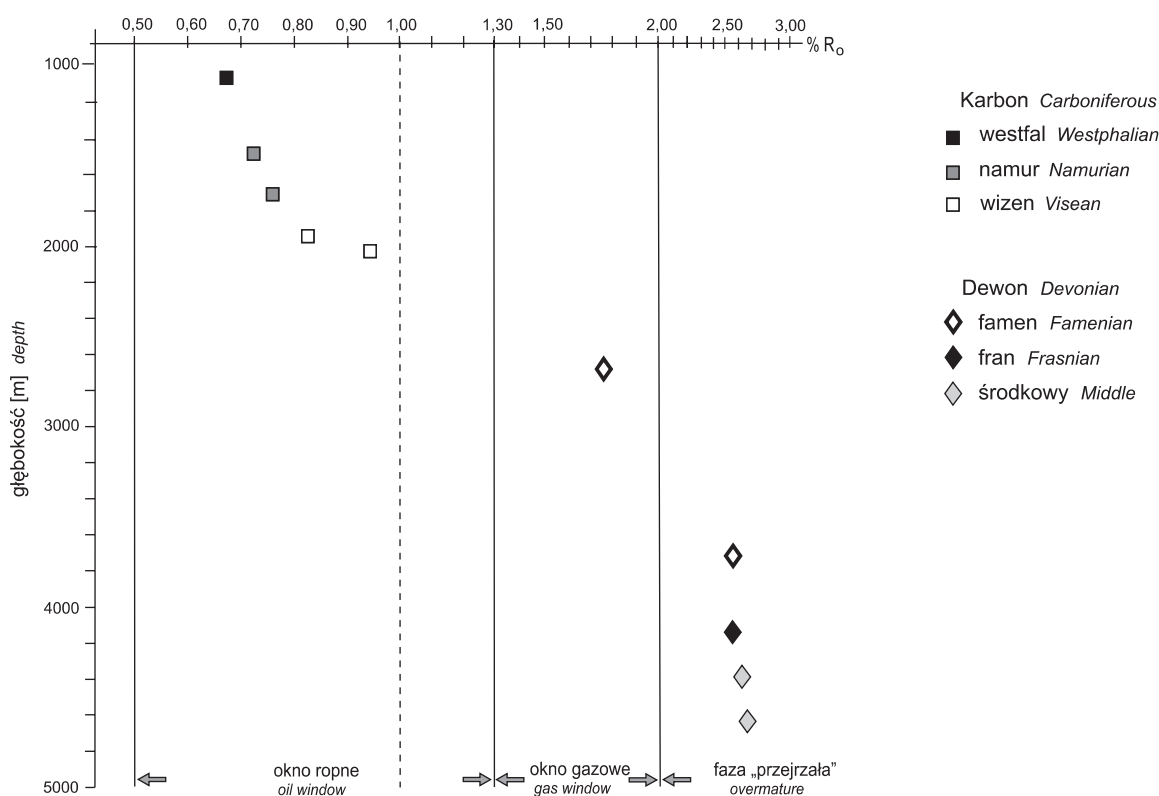


Fig. 15. Zmienność stopnia dojrzałości materii organicznej

Values of vitrinite reflectance index versus depth

3747,6 m tworzy ona miejscami masę podstawową, w której tkwi detrytus organiczny, stanowiący najprawdopodobniej (przynajmniej w znacznej części) pozostałość po wygenerowanych związkach labilnych.

W niewielkiej ilości (5–7%), w wapieniach famenu występują macerały inertne, reprezentowane przez mikrynit, który jest wynikiem transformacji pierwotnych składników lipidowych (Robert, 1988), oraz szufynityzowane szczątki organizmów morskich.

Dojrzałość termiczna analizowanych utworów dewonu górnego i środkowego jest bardzo wysoka. Materiał organiczny w nich zawarty charakteryzuje się wyraźną anizotropią, co powoduje, że zakres pomiarów refleksyjności materiału witynitopodobnego z osadów dewonu górnego i środkowego

waha się w bardzo szerokim zakresie – od 1,23 do 3,05%, przy wyliczonych średnich wartościach w granicach 1,74–2,63% R_o . Uzyskane dane wskazują na silne przegrzanie osadów dewonu w okresie postsedymentacyjnym. Warunki sprzyjające generowaniu gazów ekonomicznych istniały w stropowych warstwach famenu (tab. 32; fig. 15, 17), w których maksymalna temperatura diagenety najprawdopodobniej nie przekraczała 190°C.

Poniżej głębokości 3747,0 m stopień przeobrażenia materiału organicznego dewonu górnego i środkowego wskazuje na „osady przejrzale”, które wygenerowały większość węglowodorów i mogą generować jedynie gazy suche wysokometanowe. Maksymalne paleotemperature oddziałujące na badany osad mogły więc osiągać nawet 250°C.

PODSUMOWANIE

Utwory karbonu (westfal i namur) zawierają liczny, autogeniczny materiał organiczny typu humusowego (gazotwórczy) ze znacznym udziałem pierwotnych macerałów grupy liptynit (ropotwórcze). Utwory wizenu, zdecydowanie uboższe w materiał organiczną zawierają podwyższoną (w stosunku do westfalu i namuru) ilość „ropotwórczego” materiału algowego. Dojrzałość termiczna osadów karbonu wzrasta wraz z głębokością pograżenia i odpowiada głównej fazie genero-

wania ropy naftowej przy maksymalnej paleotemperaturze diagenety, nieprzekraczającej 100°C.

Analizowane osady dewonu górnego i środkowego zawierają dość liczną (jak na utwory dewońskie) materię organiczną. Odnosi się to w szczególności do utworów dewonu górnego poniżej głębokości 2500 m. Utwory stropowe dewonu są bardzo ubogie w materiał organiczny, w 3 analizowanych próbkach występowała ona jedynie w ilościach śladowych.

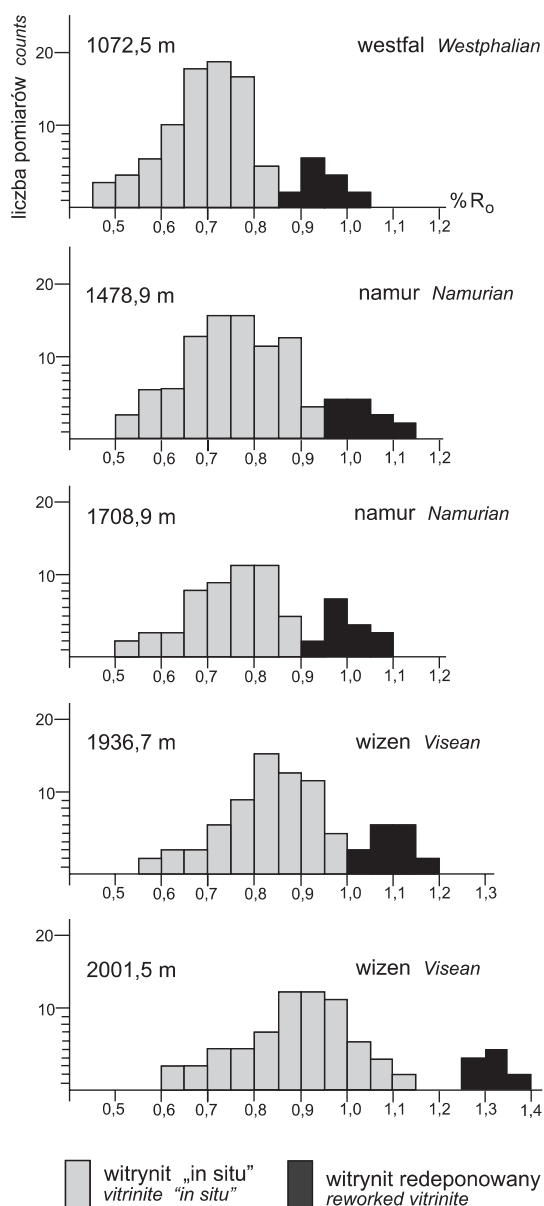


Fig. 16. Reflektogramy wityrynytu z utworów karbonu

Reflectograms of vitrinite from Carboniferous sediments

wych. Materia organiczna rozproszona w osadach dewonu jest reprezentowana głównie przez 2 grupy komponentów:

– składniki wtórne (stałe bituminy/bitumin), powstałe z pierwotnego materiału, którego źródłem były najprawdopodobniej algi i bakterie;

– zooklasty, najliczniej reprezentowane przez graptolity, a także inne zwityrynyzowane i sfuzynityzowane szczątki organiczne.

Dojrzałość termiczna osadów dewonu jest bardzo wysoka, odpowiada tzw. „przejrzalej” fazie generacji węglowodorów

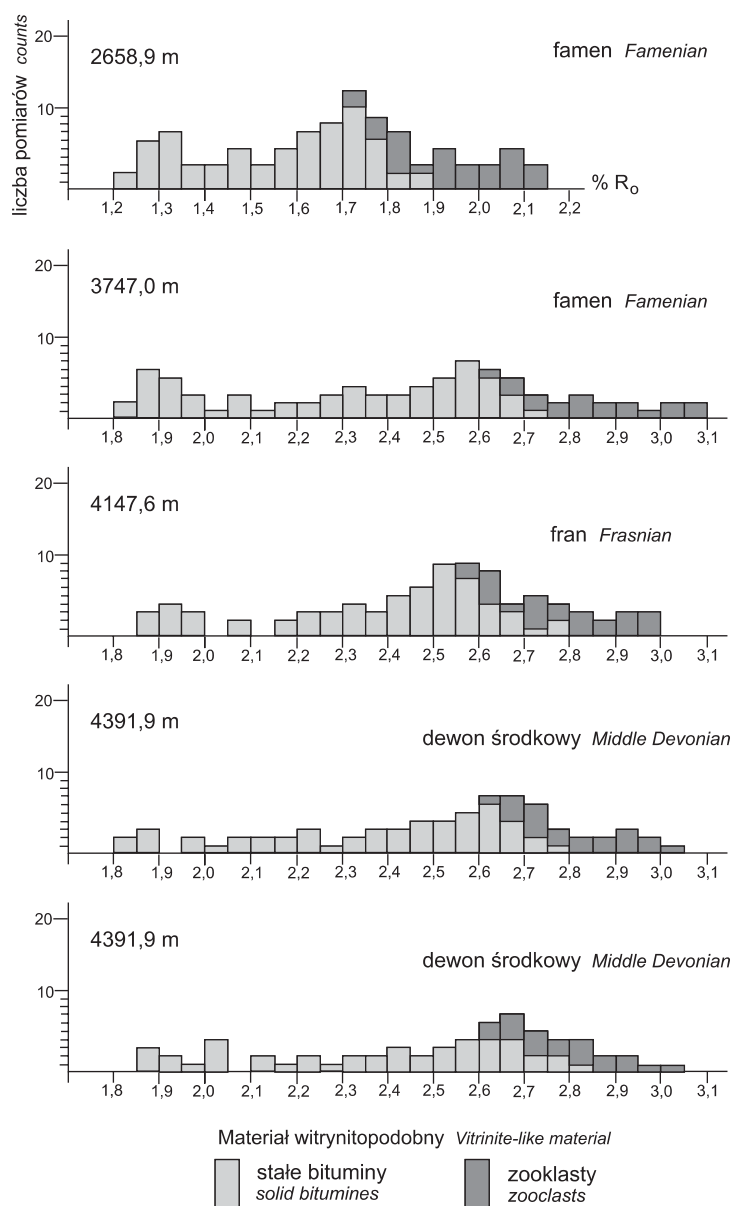


Fig. 17. Reflektogramy wityrynytu z utworów dewonu

Reflectograms of vitrinite from Devonian sediments

(przy maksymalnej paleotemperaturze diagenetyzacji osiągającej 250°C), w której mogą się tworzyć jedynie gazy nieekonomiczne, suche, wysokometanowe. Jedynie w próbce wieku fameńskiego z głębokości 2658,9 m stwierdzono materię organiczną o dojrzałości odpowiadającej głównej fazie generowania gazów (ekonomicznych) przy maksymalnej paleotemperaturze diagenetyzacji rzędu 180–190°C. Ze względu na śladowe ilości materiału organicznego w stropowych warstwach dewonu trudno wnioskować o możliwościach generacyjnych tych osadów.

Ewa KLIMUSZKO

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA UTWORÓW KARBONU I DEWONU

Podstawowe badania geochemiczne materii organicznej przeprowadzono dla utworów karbonu i dewonu. W rozszerzonym zakresie, obejmującym badania biomarkerów określające

typ genetyczny, stopień przeobrażenia i środowisko depozycji materii organicznej, badania przeprowadzono dla związków wydzielonych z utworów karbonu i dewonu górnego.

ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

Karbon. Utwory karbonu zawierają bardzo zróżnicowaną ilość węgla organicznego, wahającą się od 0,66% w spągu utworów wizenu do 15,79% w utworach namuru (tab. 33). Przebadane utwory karbonu ogólnie są dobrymi skałami macierzystymi do generowania węglowodorów, cechy złych skał macierzystych w tym otworze wiertniczym wykazują utwory wizenu (fig. 18).

Ilość bituminów wydzielonych z tych skał nie jest duża, jedynie w stropie utworów namuru oznaczono większą ilość składników labilnych, które przypuszczalnie mają charakter epigenetycznych z osadem, ze względu na niewysoką zawartość węgla organicznego (Gondek, 1980).

Tabela 33

Dane geochemiczne z materii organicznej

Geochemical data for the organic matter

Głębokość pobrania próbki [m]	Stratygrafia	Litologia	Zawartość bituminów [%]	Zawartość Corg. [%]	Zawartość węglowodorów w bitumin. [%]	Zawartość węglowodorów w skale [%]	Zawartość węglowodorów nasyc. w węglow. [%]	Zawartość węglowodorów arom. w węglow. [%]	Zawartość żywic i asfaltentów [%]	Współczynnik migracji
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1072,5	Cw	iłc	0,025	3,44	–	–	–	–	–	–
1142,9		iłc	0,028	1,81	40,8	0,011	16,4	24,4	59,2	0,006
1314,3	Cn	młc	0,313	0,92	–	–	–	–	–	–
1478,9		młc	0,039	15,79	33,9	0,106	7,6	26,3	66,1	0,007
1595,1		młc	0,036	1,67	31,3	0,011	11,2	20,1	68,7	0,006
1708,9		młc	0,039	2,42	38,6	0,015	17,9	20,7	61,4	0,006
1936,7	Cv	iłc	0,032	1,25	36,6	0,012	15,0	21,6	63,4	0,010
2001,5		młc	0,025	0,93	–	–	–	–	–	–
2124,6		młc	0,012	0,66	–	–	–	–	–	–
2311,2	D ₃	wap	0,005	0,17	–	–	–	–	–	–
2375,8		wap	0,006	0,05	–	–	–	–	–	–
2401,0		dol	0,003	0,05	–	–	–	–	–	–
2459,6		wap	0,005	0,05	–	–	–	–	–	–
2464,0		wap	0,023	0,05	–	–	–	–	–	–
2477,0		młc	0,005	0,05	–	–	–	–	–	–
2491,3		wap	0,013	0,05	–	–	–	–	–	–
2497,7		wap	0,010	0,05	–	–	–	–	–	–

Tabela 33 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2515,5	D ₃	wap	0,011	0,05	–	–	–	–	–	–
2516,1		wap	0,007	0,63	–	–	–	–	–	–
2521,3		wap	0,012	0,10	–	–	–	–	–	–
2542,0		wap	0,009	0,10	–	–	–	–	–	–
2589,7		młc	0,026	0,49	47,1	0,012	24,3	22,8	52,9	0,024
2600,3		wap	0,011	0,20	–	–	–	–	–	–
2614,8		wap	0,017	0,20	–	–	–	–	–	–
2624,6		wap	0,012	0,20	–	–	–	–	–	–
2630,5		wap	0,121	0,30	–	–	–	–	–	–
2636,1		wap	0,024	0,70	–	–	–	–	–	–
2637,9		wap	0,047	0,30	45,5	0,020	31,8	13,7	54,5	0,067
2638,9		wap	0,043	0,42	–	–	–	–	–	–
2643,4		wap	0,038	0,50	–	–	–	–	–	–
2646,0		wap	0,029	0,42	–	–	–	–	–	–
2650,0		wap	0,041	0,50	–	–	–	–	–	–
2653,0		wap	0,032	0,42	–	–	–	–	–	–
2658,9		wap	0,042	0,72	–	–	–	–	–	–
2661,0		wap	0,130	0,62	–	–	–	–	–	–
2665,4		wap	0,020	0,42	–	–	–	–	–	–
2670,4		wap	0,013	0,20	–	–	–	–	–	–
2672,4		wap	0,024	0,42	–	–	–	–	–	–
2707,3		wap	0,040	0,50	–	–	–	–	–	–
2710,5		wap	0,118	0,50	–	–	–	–	–	–
2711,6		wap	0,040	0,63	–	–	–	–	–	–
2715,3		wap	0,034	0,40	68,5	0,023	53,2	15,3	31,5	0,058
2751,6		wap	0,067	0,63	–	–	–	–	–	–
2815,1		wap	0,033	0,30	–	–	–	–	–	–
2821,5		wap	0,012	0,63	–	–	–	–	–	–
2826,3		wap	0,023	0,63	–	–	–	–	–	–
2851,8		wap	0,010	0,43	–	–	–	–	–	–
2858,0		wap	0,021	0,72	–	–	–	–	–	–
2861,8		wap	0,011	0,42	–	–	–	–	–	–
2863,2	wap	0,009	0,20	71,1	0,006	55,5	15,6	28,9	0,030	
2901,3	wap	0,011	0,73	–	–	–	–	–	–	
2904,8	wap	0,067	0,53	–	–	–	–	–	–	
2905,6	wap	0,071	0,52	–	–	–	–	–	–	

Tabela 33 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2949,3	D ₃	wap	0,024	0,63	-	-	-	-	-	-
2959,6		wap	0,005	0,63	-	-	-	-	-	-
2966,0		wap	0,008	0,20	-	-	-	-	-	-
3000,1		wap	0,015	0,52	-	-	-	-	-	-
3009,6		wap	0,031	0,50	-	-	-	-	-	-
3012,9		wap	0,012	0,52	-	-	-	-	-	-
3054,1		wap	0,014	0,42	-	-	-	-	-	-
3065,4		wap	0,011	0,42	-	-	-	-	-	-
3128,4		wap	0,013	0,42	-	-	-	-	-	-
3178,5		wap	0,007	0,47	-	-	-	-	-	-
3187,0		wap	0,026	0,42	-	-	-	-	-	-
3246,0		wap	0,006	0,16	-	-	-	-	-	-
3264,0		wap	0,014	0,53	-	-	-	-	-	-
3309,0		wap	0,003	0,42	-	-	-	-	-	-
3350,0		wap	0,006	0,53	-	-	-	-	-	-
3359,0		wap	0,010	0,53	-	-	-	-	-	-
3400,4		wap	0,003	0,53	-	-	-	-	-	-
3409,0		wap	0,002	0,47	-	-	-	-	-	-
3463,5		wap	0,004	0,30	-	-	-	-	-	-
3472,5		wap	0,009	0,30	-	-	-	-	-	-
3486,1		wap	0,007	0,30	-	-	-	-	-	-
3508,2		wap	0,003	0,30	-	-	-	-	-	-
3529,5		wap	0,003	0,20	-	-	-	-	-	-
3556,5		wap	0,001	0,30	-	-	-	-	-	-
3571,0		wap	0,004	0,43	-	-	-	-	-	-
3583,9		wap	0,001	0,32	-	-	-	-	-	-
3606,0		wap	0,005	0,20	-	-	-	-	-	-
3660,1		wap	0,003	0,70	-	-	-	-	-	-
3670,8		wap	0,003	0,60	-	-	-	-	-	-
3684,0		wap	0,003	0,40	-	-	-	-	-	-
3711,0		wap	0,001	0,20	-	-	-	-	-	-
3727,2		wap	0,001	0,32	-	-	-	-	-	-
3747,8		wap	0,013	0,20	-	-	-	-	-	-
3751,2	wap	0,006	0,43	-	-	-	-	-	-	
3759,2	wap	0,004	0,54	-	-	-	-	-	-	
3771,1	wap	0,012	0,32	-	-	-	-	-	-	

Tabela 33 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
3772,6	D ₃	wap	0,012	0,70	–	–	–	–	–	–	
3773,5		wap	0,011	0,28	74,7	0,008	43,7	31,0	25,3	0,028	
3786,6		wap	0,008	0,80	–	–	–	–	–	–	
3791,8		wap	0,005	0,95	–	–	–	–	–	–	
3801,5		wap	0,001	0,70	–	–	–	–	–	–	
3819,3		wap	0,003	0,20	–	–	–	–	–	–	
3825,3		wap	0,017	0,40	–	–	–	–	–	–	
3831,9		wap	0,003	0,30	–	–	–	–	–	–	
3841,4		wap	0,002	0,60	–	–	–	–	–	–	
3846,4		wap	0,003	0,60	–	–	–	–	–	–	
3865,2		wap	0,013	0,40	–	–	–	–	–	–	
3872,2		wap	0,003	0,50	–	–	–	–	–	–	
3891,0		wap	0,006	0,20	–	–	–	–	–	–	
3912,7		wap	0,004	0,20	–	–	–	–	–	–	
3937,6		wap	0,005	0,50	–	–	–	–	–	–	
3957,0		wap	0,004	0,40	–	–	–	–	–	–	
3964,6		wap	0,004	0,50	–	–	–	–	–	–	
3974,6		wap	0,009	0,40	–	–	–	–	–	–	
3984,6		wap	0,003	0,30	–	–	–	–	–	–	
3998,0		wap	0,004	0,30	–	–	–	–	–	–	
4014,0		wap	0,002	0,20	–	–	–	–	–	–	
4135,5		wap	0,010	0,19	–	–	–	–	–	–	
4137,1		wap	0,008	0,74	–	–	–	–	–	–	
4142,1		wap	0,001	0,20	–	–	–	–	–	–	
4147,5		wap	0,004	0,64	–	–	–	–	–	–	
4153,8		wap	0,002	0,50	–	–	–	–	–	–	
4237,9		wap	0,001	0,54	–	–	–	–	–	–	
4240,6		and	0,001	0,32	–	–	–	–	–	–	
4253,4		and	0,001	0,54	–	–	–	–	–	–	
4257,9		dol	0,005	0,43	–	–	–	–	–	–	
4261,0		D ₂	dol	0,007	0,52	–	–	–	–	–	–
4263,0			and	0,005	0,42	–	–	–	–	–	–
4267,5	dol		0,002	0,53	–	–	–	–	–	–	
4279,2	dol		0,011	0,52	–	–	–	–	–	–	
4285,5	dol		0,004	0,30	–	–	–	–	–	–	
4287,3	dol		0,003	0,20	–	–	–	–	–	–	

Tabela 33 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4289,2	D ₂	dol	0,003	0,40	–	–	–	–	–	–
4312,8		dol	0,011	0,20	–	–	–	–	–	–
4315,0		dol	0,003	0,20	–	–	–	–	–	–
4390,5		dol	0,001	0,20	–	–	–	–	–	–
4391,9		dol	0,004	0,95	–	–	–	–	–	–
4394,6		dol	0,002	0,30	–	–	–	–	–	–
4396,5		dol	0,005	0,30	–	–	–	–	–	–
4400,0		dol	0,005	0,62	–	–	–	–	–	–
4403,6		wap	0,008	0,20	–	–	–	–	–	–
4404,5		iłc	0,001	0,20	–	–	–	–	–	–
4407,2		iłc	0,002	0,20	–	–	–	–	–	–
4412,6		iłc	0,069	0,20	–	–	–	–	–	–
4413,5		iłc	0,009	0,20	–	–	–	–	–	–
4415,3		dol	0,004	0,20	–	–	–	–	–	–
4437,5		młc	0,004	0,42	–	–	–	–	–	–
4438,4		młc	0,001	0,30	–	–	–	–	–	–
4439,2		młc	0,001	0,30	–	–	–	–	–	–
4442,6		dol	0,003	0,52	–	–	–	–	–	–
4444,4		młc	0,007	0,10	–	–	–	–	–	–
4447,9		dol	0,004	0,10	–	–	–	–	–	–
4449,5		dol	0,002	0,10	–	–	–	–	–	–
4450,0		dol	0,002	0,10	–	–	–	–	–	–
4452,7		dol	0,004	0,10	–	–	–	–	–	–
4454,3		dol	0,013	0,20	–	–	–	–	–	–
4455,4		dol	0,001	0,62	–	–	–	–	–	–
4456,5		dol	0,003	0,70	–	–	–	–	–	–
4457,4		dol	0,002	0,52	–	–	–	–	–	–
4458,9		dol	0,001	0,70	–	–	–	–	–	–
4459,6		dol	0,002	0,60	–	–	–	–	–	–
4461,3		dol	0,003	0,50	–	–	–	–	–	–
4462,2		dol	0,004	0,30	–	–	–	–	–	–
4466,3		dol	0,043	0,40	–	–	–	–	–	–
4592,2	młc	0,005	0,33	–	–	–	–	–	–	

* według Gondek (1980); **litologia**: młc – mułowiec, iłc – iłowiec, wap – wapień, dol – dolomit, and – anhydryt, mrl – margiel; **stratygrafia**: Cw – westfal, Cn – namur, Cv – wizen, D₃ – dewon górny, D₂ – dewon środkowy; „–” – brak danych

* according to Gondek (1980); **lithology**: młc – mudstone, iłc – claystone, wap – limestone, dol – dolomite, and – anhydrite, mrl – marlstone; **stratigraphy**: Cw – Westphalian, Cn – Namurian, Cv – Viséan, D₃ – Upper Devonian, D₂ – Middle Devonian; “–” – lack of data

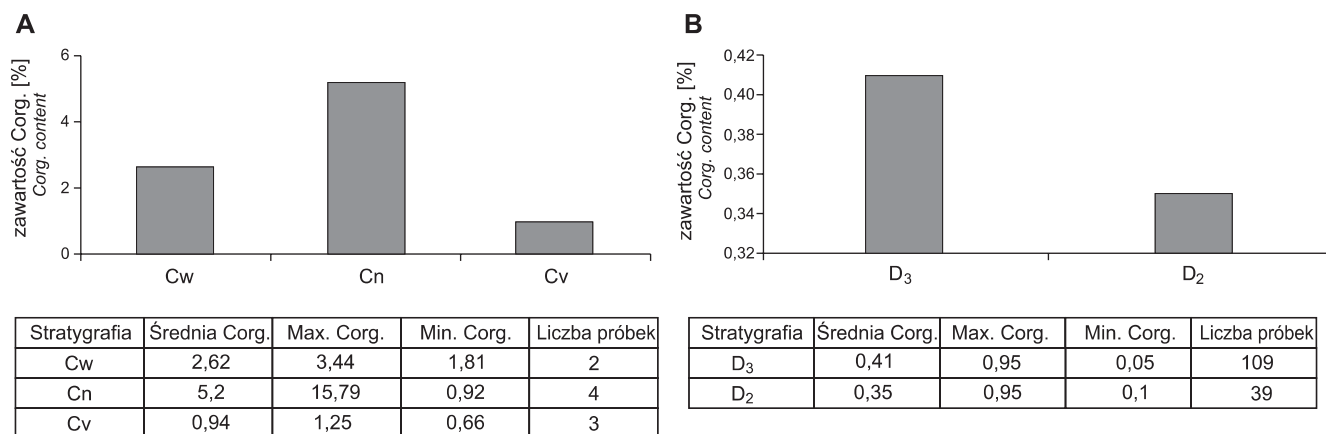


Fig. 18. Średnia zawartość węgla organicznego w utworach karbonu (A) i dewonu (B)

Stratygrafia: Cw – westfal, Cn – namur, Cv – wizen, D₃ – dewon górny, D₂ – dewon środkowy

Average TOC content in Carboniferous (A) and Devonian (B) sediments

Stratigraphy: Cw – Westphalian, Cn – Namurian, Cv – Visean, D₃ – Upper Devonian, D₂ – Middle Devonian

Bituminy pochodzące z utworów karbonu zawierają węglowodory, których udział waha się od 31,3 do 40,8%, natomiast większy jest w nich udział żywicy i asfaltenów (tab. 33; fig. 19). W składzie węglowodórów zawartość węglowodórów nasyconych jest zdecydowanie mniejsza niż węglowodórów aromatycznych we wszystkich przebadanych przypadkach (tab. 33).

Dewon. Zawartość węgla organicznego (Corg.) w profilu utworów dewonu górnego nie jest bardzo duża i średnio wynosi 0,41%. Najniższa zawartość węgla organicznego w węglanowych utworach dewonu górnego została stwierdzona w ich stropowych partiach (0,05%). Uwzględniając węglanowy charakter sedimentacji utwory dewonu górnego w ich centralnej i spągowej części można uznać za „dobre” skały macierzyste do generowania węglowodórów (kryterium oceny 0,25–0,50% węgla organicznego według Petersa, 1986).

Zawartość bituminów występująca w utworach dewonu górnego jest zróżnicowana, ale ogólnie mała (tab. 33). Duża ilość bituminów występuje w górnych partiach tego kompleksu skalnego. Udział węglowodórów w bituminach zmienia się od 45,5% w górnej części profilu do 74,7% w partiach niższych (tab. 33). Stosunkowo duża ilość bituminów i mała zawartość węgla organicznego, znaczny udział węglowodórów, a mały produktów ciężkich (żywicy i asfaltenów) w bituminach, jak również procentowa przewaga frakcji węglowodórów nasyconych nad węglowodorami aromatycznymi (fig. 19) sugeruje, że bituminy w utworach dewonu górnego w przeważającej ilości przypadków są epigenetyczne (Gondek, 1980).

Utwory dewonu środkowego, podobnie jak nadległe utwory dewonu górnego, nie mają znacznej ilości węgla organicznego. Jego średnia zawartość wynosi w tych utworach 0,35% (fig. 18). Zróżnicowany charakter sedimentacji zachodzącej w dewonie środkowym przy jednoczesnej niewysokiej zawartości węgla organicznego klasyfikuje te utwory

jako biedne, słabe i dobre dla generowania węglowodórów. Utwory dewonu środkowego zawierają małą ilość bituminów (tab. 33).

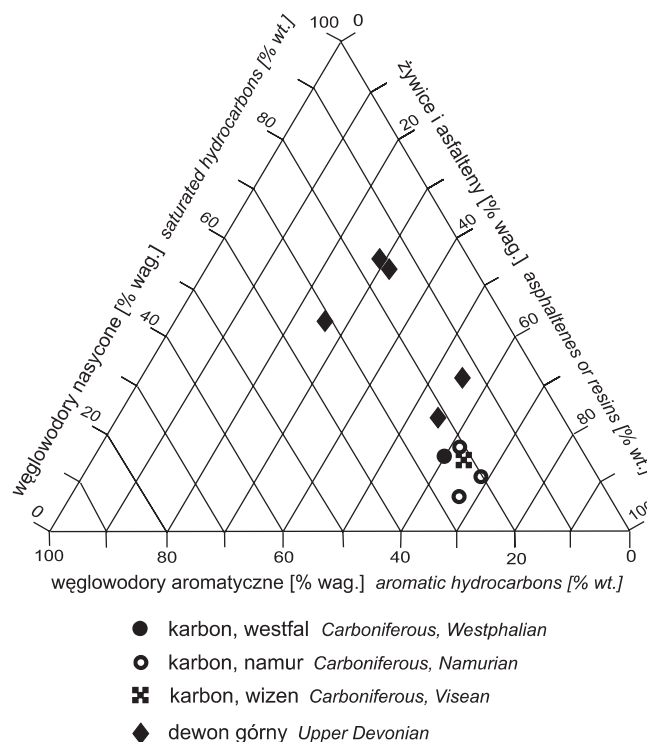


Fig. 19. Skład grupowy bituminów z utworów karbonu i dewonu

Proportions of the fractions of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and asphaltenes or resins in the bitumens extracted from Carboniferous and Devonian sediments

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

Karbon. Dystrybucja n-alkanów wydzielonych z materii organicznej występującej w utworach westfalu wykazała, że jej głównym składnikiem są algi, gdyż maksymalną ilość wśród n-alkanów uzyskuje związek C₁₇ (Tissot, Welte, 1978). Związki pochodzenia humusowego występują w niewielkiej ilości. Są one słabo przeobrażone, o czym świadczy wartość wskaźnika CPI₂₅₋₃₁, wynosząca 1,45 (tab. 34, fig 20A). Znaczna przewaga ilości węglowodoru izoprenoidowego i-C₁₉ (pristan) do węglowodoru izoprenoidowego i-C₂₀ (fitan) pozwala stwierdzić, że warunki osadzania się materii organicznej były silnie utleniające (Pr/Ph = 2,41). Stosunek ilości węglowodoru izoprenoidowego i-C₁₉ do ilości n-alkanu n-C₁₇

wskazuje na sedymentację zachodzącą w zbiorniku zamkniętym (Didyk i in., 1978).

Wartość współczynnika CPI_{Tot} wynosi znacznie powyżej jedności, co sugeruje niewielki stopień przeobrażenia materii organicznej występującej w tych utworach (tab. 34).

Rozkład zawartości n-alkanów pochodzących z materii organicznej rozproszonej w utworach namuru wskazuje, że jej źródłem są bakterie i algi. W materii występuje również materiał pochodzenia humusowego. Świadczy o tym obecność związków C₂₁, C₁₉, a także związków o parzystej liczbie węgla w cząsteczce, pochodzących, według badaczy, z rozkładu bakterii (fig. 20B, C) (Maliński, Witkowski, 1988).

Tabela 34

Wskaźniki geochemiczne dla bituminów z paleozoicznych skał macierzystych

Geochemical indices for bitumens from the Paleozoic source rocks

Głębokość pobrania próbki [m]	Stratygrafia	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	CPI _{Tot}	CPI ₁₇₋₂₃	CPI ₂₅₋₃₁	n-C max
1142,0	Cw	2,41	1,25	0,67	1,15	1,03	1,45	C ₁₇
1478,9	Cn	5,25	3,30	0,55	1,07	1,02	1,32	C ₂₁
1708,9		3,56	0,97	0,24	1,09	1,06	1,16	C ₁₉
2589,7	D ₃	1,51	0,61	0,32	1,02	1,00	1,07	C ₁₉
2715,3		0,82	0,13	0,42	1,43	1,54	1,04	C ₁₇
2863,2		1,21	0,21	0,22	1,06	1,03	1,16	C ₁₇

Stratygrafia: Cw – westfal, Cn – namur, D₃ – dewon górny; **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-C₁₈** – stosunek zawartości węglowodoru izoprenoidowego fitanu (Ph) do n-alkanu C₁₈ (n-C₁₈) w badanej próbce

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

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

CPI₁₇₋₂₃ – wartość współczynnika CPI, wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 23 węgla w cząsteczce (wg Kotarby i in., 1994):

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

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

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

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

Stratigraphy: Cw – Westphalian, Cn – Namurian, D₃ – Upper Devonian;

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):

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

CPI₁₇₋₂₃ – the value of coefficient CPI for the n-alkanes C₁₇-C₂₃ (after Kotarba *et al.*, 1994): $CPI_{17-23} = \frac{(C_{17} + C_{19} + C_{21}) + (C_{19} + C_{21} + C_{23})}{2 \cdot (C_{18} + C_{20} + C_{22})};$

CPI₂₅₋₃₁ – the value of coefficient CPI for the n-alkanes C₂₅-C₃₁ (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

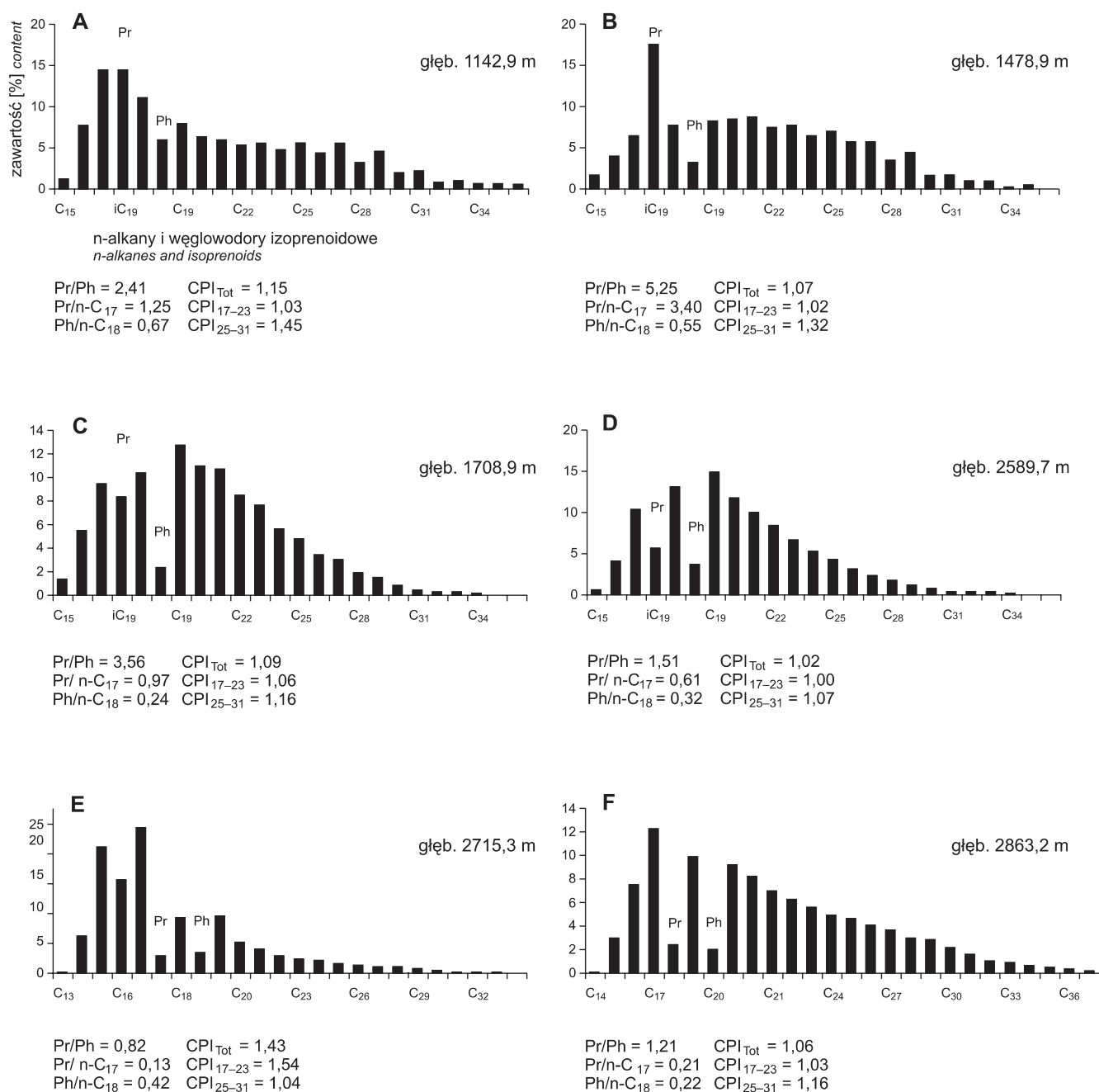


Fig. 20. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych

A – westfal; B, C – namur; D–F – dewon górny

Distribution of n-alkanes and isoprenoids

A – Westphalian; B, C – Namurian; D–F – Upper Devonian

Jednocześnie w stropowej części utworów namuru w materii organicznej w znacznej ilości obecny jest związek C₂₅. Wartość współczynników CPI_{Tot} i CPI₁₇₋₂₃ jest zbliżona do jedności, co sugeruje wysoki stopień przeobrażenia materii organicznej. Jednocześnie wartość współczynnika CPI₂₅₋₃₁, która określa stopień przeobrażenia materii organicznej pochodze-

nia humusowego, pozwala stwierdzić, że w utworach namuru jest ona słabo przeobrażona.

Środowisko tworzenia się materii organicznej z utworów namuru było silnie utleniające, basen sedimentacyjny w późniejszym namurze został zamknięty, o czym świadczą przedstawione wartości Pr/n-C₁₇ (tab. 34, fig. 20B–C).

Dystrybucja terpanów wydzielonych z materii organicznej z utworów namuru wykazała, że 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 niewysokim przeobrażeniu materii organicznej (Aquino Neto i in., 1983). Rozmieszczenie zawartości terpanów wykazało małą ilość moretanów, związków mało odpornych na działania termiczne, będących więc miernikiem dojrzałości materii organicznej (Peters, Moldovan, 1993). Sugeruje to, że materia organiczna nie jest dobrze przeobrażona. Stosunek zawartości związków $T_s/(T_s+T_m)$ wskazuje na przewagę trisnorhopanu-II (T_s) nad trisnorhopanem (T_m), co z kolei sugeruje znaczny stopień przeobrażenia materii organicznej. Istnieje prawdopodobieństwo, że stosu-

nek tych związków jest zafałszowany nakładaniem się pików trisnorhopanów i triterpanów podczas analizy, co ma wpływ na określenie właściwego stopnia przeobrażenia materii organicznej w tych utworach (Rullkötter, Wendisch, 1982).

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 trwałszą 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).

Wartości wskaźników geochemicznych sugerują, że przeobrażenie materii organicznej obecnej w utworach namuru jest średnio zaawansowane (tab. 35).

Tabela 35

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

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

Głębokość [m]	Stratygrafia	$T_s/(T_s+T_m)$	T/(T+P)	$C_{30}H/(C_{30}H+C_{29}H)$	$C_{30}M/(C_{30}H+C_{30}M)$	$C_{31}H22S/(22S+22R)$	$C_{24}TET/C_{23}T$	$C_{35}H/(C_{35}H+C_{31}H)$	Hopany/sterany	Diasterany/sterany reg $C_{27}D/C_{27}S+C_{27}D$	$C_{27}S/C_{28}S/C_{29}S$ [%]
1708,9	Cn	0,90	0,09	0,47	0,23	0,60	3,17	0,95	25,21	0,31	27,6/20,5/51,9
2589,7	D ₃	0,37	0,67	0,49	–	0,59	0,46	–	4,34	0,50	34,2/0,0/63,8
2715,3		0,66	0,67	0,40	–	–	0,78	–	3,26	0,83	60,1/18,0/21,9

$T_s/(T_s+T_m)$ – stosunek zawartości związku 22,29,30-trisnorhopanu-II (T_s) do sumy zawartości związków: 22,29,30-trisnorhopanu-II (T_s) i 22,29,30-trisnorhopanu (T_m); 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 α 21 β (H) hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości związku 17 α 21 β (H)30-norhopanu; $C_{30}M/(C_{30}H+C_{30}M)$ – 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 α 21 β (H) homohopanu – epimeru 22S do sumy zawartości 17 α 21 β (H) homohopanu – epimerów 22S i 22R; $C_{24}TET/C_{23}T$ – stosunek zawartości związku C_{24} tetracyklicznego do zawartości związku C_{23} tricyklicznego; $C_{35}/(C_{31}+C_{35})$ – stosunek zawartości związku 17 α 21 β (H) homohopanu (epimer 22S+22R) do sumy zawartości homohopanów C_{31} i C_{35} ; **hopany/sterany** – stosunek zawartości związków z grupy hopanów do zawartości związków z grupy steranów regularnych; **diasterany/sterany reg.** – stosunek zawartości 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;

stratygrafia: Cn – namur, D₃ – dewon górny

$T_s/(T_s+T_m)$ – the ratio of the abundance 22,29,30-Trisnorhopane-II (T_s) to sum the abundances 22,29,30-Trisnorhopane-II (T_s) and 22,29,30-Trisnorhopane (T_m); T/(T+P) – the ratio of the abundance Tricyclic terpanes to sum of the abundances Tricyclic terpanes and Pentacyclic terpanes; $C_{30}H/(C_{30}H+C_{29}H)$ – the ratio of the abundance 17 α 21 β (H)-hopane to sum of the abundances 17 α 21 β (H)-hopane and 17 α 21 β (H)30-norhopane; $C_{30}M/(C_{30}H+C_{30}M)$ – the ratio of the abundance 17 β 21 α (H)-moretane to sum of the abundances 17 α 21 β (H)-hopane and 17 β 21 α (H)-moretane; $C_{31}H22S/(22S+22R)$ – the ratio of the abundance 17 α 21 β (H) homohopane = epimer 22S to sum the abundances 17 α 21 β (H) homohopane = epimer 22S + 22R; $C_{24}TET/C_{23}T$ – the ratio of the abundances Tetracyclic (C_{24}) and Tricyclic (C_{23}); $C_{35}/(C_{31}+C_{35})$ – the ratio of the abundance of 17 α 21 β (H) homohopane (epimer 22S + 22R) to sum of the abundances of homohopanes C_{31} and C_{35} ; **Hopany/Sterany** – the hopanes/regular steranes ratio; **Diasterany/Sterany reg.** – the diasteranes/regular steranes ratio; $C_{27}/C_{28}/C_{29}S$ % – the abundances of regular steranes;

Stratigraphy: Cn – Namurian, D₃ – Upper Devonian

Wśród badanych związków pentacyklicznych $C_{30}H$ ($17\alpha 21\beta$ -hopan) nieznacznie ilościowo ustępuje zawartości $C_{29}H$ ($17\alpha 21\beta$ -norhopanem), co pozwala wnioskować, że materia organiczna osadzała się w facji skał klastycznych z udziałem węglanów.

Dewon. Analiza n-alkanów wykazała, że w dewonie górnym materia organiczna pochodzi z rozkładu alg morskich (max. C_{17} lub C_{19}). W górnych partiach badanych utworów, podobnie jak w karbonie, występuje materia organiczna zawierająca znaczną ilość bakterii, o czym świadczy obecność związków o parzystej liczbie węgla w cząsteczce (C_{18} , C_{16}) (tab. 34). N-alkany występujące w centralnej części badanego kompleksu skalnego reprezentują charakterystyczną dystrybucję, w której znaczną przewagę mają związki o krótkich łańcuchach (C_{17} , C_{16} , C_{15}), co pozwala sadzić, że są to związki o dużym stopniu dojrzałości (fig. 20D–F). Stosunek ilości węglowodorów izoprenoidowych pristanu i fitanu (Pr/Ph) sugeruje, że materia organiczna w utworach dewonu górnego osadzała się głównie w środowisku utleniającym. Jedynie n-alkany wykazujące cechy związków migrujących tworzyły się w środowisku redukcyjnym (tab. 34). Przeważająca zawartość n-alkanu C_{17} w stosunku do ilości węglowodoru izoprenoidowego iC_{19} (pristan) w materii organicznej pozwala wnioskować, że sedymentacja zachodziła w warunkach otwartego morza (tab. 34).

Wartość współczynników CPI_{Tot} i CPI_{17-23} jest zbliżona do jedności, materia organiczna jest więc na wysokim stopniu przeobrażenia. Jednocześnie wartość współczynnika CPI_{25-31} , która określa stopień przeobrażenia materii organicznej pochodzenia humusowego, pozwala stwierdzić, że w dolnych

partiach tych utworów jest ona słabiej przeobrażona. Odmieną jest wartość tych współczynników w bituminach z centralnej części górnodewońskiego kompleksu skalnego – mają one bardzo podwyższone wartości CPI_{Tot} i CPI_{17-23} .

W utworach famenu (głęb. 2715,3 i 2589,7 m) związki z grupy terpanów występują w niewielkiej ilości, ale wykazują znaczne podobieństwo w rozkładzie. Dystrybucja terpanów wykazała wyraźną przewagę związków tricyklicznych nad związkami pentacyklicznymi, co może świadczyć o ich znacznej dojrzałości termicznej, jak również o ich pochodzeniu od organizmów morskich – eukariantów (Seifert, Moldowan, 1981). Obecny jest także związek tetracykliczny C_{24} TET, łączony z rozkładem roślin lądowych, występujący w większej ilości głównie w dolnych partiach badanych osadów. W utworach tych nie zostały zidentyfikowane homohopany ze względu na ich śladową ilość w badanej materii organicznej.

Oznaczone związki trisnorhopanów $T_s/(T_s+T_m)$ wykazały natomiast we wszystkich omawianych próbkach przewagę ilość trisnorhopanu II (T_s) nad trisnorhopanem (T_m), co potwierdza znaczne przeobrażenie materii organicznej w utworach famenu (tab. 35).

Dojrzałość materii organicznej jest również określana stosunkiem związków z grupy steraanów i diasteraanów. Stosunek tych związków potwierdza istniejące znaczne przeobrażenie materii organicznej w utworach dewonu górnego.

Wśród badanych związków pentacyklicznych $C_{30}H$ ($17\alpha 21\beta$ -hopan) występuje w mniejszej ilości niż związek $C_{29}H$ ($17\alpha 21\beta$ -norhopanem), co pozwala wnioskować, że materia organiczna osadzała się w facji skał węglanowych (Peters, Moldowan, 1993).