

# WYNIKI BADAŃ GEOCHEMICZNYCH

Izabella GROTEK

## CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA ORAZ DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ ROZPROSZONEJ W OSADACH PERMU, TRIASU I JURY ŚRODKOWEJ

### WSTĘP

Charakterystykę petrograficzną materii organicznej rozproszonej w profilu osadów permu i mezozoiku z otworu wiertniczego Piotrków Trybunalski IG 1 przeprowadzono na podstawie analizy 9 próbek reprezentujących:

- utwory węglanowe jury środkowej (1 próbka);
- utwory klastyczne, węglanowe i ewaporaty triasu górnego, środkowego i dolnego (7 próbek);
- mułowiec cechsztynu (1 próbka).

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 w Państwowym Instytucie Geologicznym na mikroskopie polaryzacyjnym Zetopan firmy Opton, wyposażonym w przystawkę mikrofotometryczną, umożliwiającą pomiar zdolności refleksyjnej materii organicznej.

Pomiary wykonano w imersji, na polerowanych płytkach skał osadowych zawierających macerały witrynitów oraz materiał witrynitopodobny (stałe bituminy/bitumin, zooklasty). 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 przeprowadzono przy użyciu: wzorców ze szkła optycznego o określonej, stałej refleksyjności 0,9207 i 1,6618%; filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm; blendy pomiarowej o wielkości 0,16 mm oraz 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 4.

### WYNIKI ANALIZ

#### Jura środkowa

Utwory jury środkowej, przebadane w próbce wapienia z głęb. 2026,3 m, zawierają niezbyt bogaty, głównie autogeniczny materiał organiczny, reprezentowany głównie przez genetyczny typ humusowy.

Najliczniej występującymi mikroskładnikami organicznymi są: huminit, zbudowany z żelinitu, oraz macerały witrynitów, reprezentowane najczęściej jako bezpostaciowy kolotelinit. Zawartość huminitu i witrynitów stanowi 63% materii organicznej w osadzie (tab. 4). Zazwyczaj tworzą one wydłużone soczewki oraz laminki o różnej grubości (6–20  $\mu\text{m}$ ) i długości (30–70  $\mu\text{m}$ ); czasami mają postać gniazdowych skupień w porach skały. Obserwuje się również nieliczny detrytus organiczny, pochodzący z redepozycji.

Znaczny udział (23%) w składzie materii organicznej mają macerały grupy liptynitów, licznie reprezentowane przez liptodetrynit, sporynit (mikrospory), kutynit oraz alginin. Składniki te wykazują intensywną fluorescencję w kolorze żółtym i żółtopomarańczowym.

Macerały inertne stanowią 9% materii organicznej w skałach. Są reprezentowane głównie przez okruchy inertodetrynitów, a także soczewki amorficznego fuzynitu i masywnego semifuzynitu. Ich wielkość zmienia się w granicach 5–30  $\mu\text{m}$ .

W niewielkiej ilości (5%) występuje asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego, zbudowana ze składników mineralnych przemieszanych z nieidentyfikowalnymi, silnie zdyspergowanymi składnikami organicznymi. Występuje ona najczęściej w postaci smug i gniazdowych skupień słabo fluorescencyjnych w kolorze żółtooliwkowym.

Tabela 4

**Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach permu, triasu i jury**  
 Microscopical analysis of organic matter dispersed in Permian, Triassic and Jurassic sediments

Głębokość pobrania próbki [m]	Stratygrafia	Litologia	Witrynit Wtp [%]	Inertynit [%]	Liptynit [%]	AOM [%]	$R_o$ [%]	Zakres* pomiarów [%]	$R_o$ red [%]
2026,3	jura środkowa	wapień	63	9	23	5	0,62	0,46–0,82	0,91
2924,0	trias górny	iłowiec	72	11	–	17	1,45	1,22–1,68	1,85
2945,0		piaskowiec	76	10	–	14	1,47	1,20–1,75	1,97
3016,0		wapień	70	15	–	15	1,51	1,27–1,83	2,00
3361,5	trias środkowy	iłowiec	69	7	–	24	1,58	1,31–1,92	2,15
3405,0		anhydryt	89	5	–	6	1,68	1,26–1,97	2,20
3457,3		wapień	77	11	–	12	1,66	1,25–1,90	2,15
3691,0	trias dolny	wapień	91	4	–	5	1,87	1,70–2,20	2,45
4475,5	perm górny (cechsztyn)	mułowiec	52	10	2	36	1,37	1,10–1,70	1,75

Wtp – materiał witrynitopodobny (stałe bituminy/bitumin, zooklasty); AOM – asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego;  $R_o$  – średnia refleksyjność witrynitów i materiału witrynitopodobnego *in situ*; \* – zakres pomiarów współczynnika  $R_o$  na maceratach witrynitów oraz materiale witrynitopodobnym *in situ*;  $R_o$  red – średnia refleksyjność witrynitów i materiału witrynitopodobnego pochodzącego z redepozycji

Wtp – vitrinite-like material (solid bitumens/bitumen, zooclasts); AOM – organo-mineral association bitumen 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 and vitrinite-like material

Stopień dojrzałości materii organicznej analizowanej próbki jest niezbyt duży, odpowiadający głównej fazie generowania ciekłych węglowodorów.

Wartości wskaźnika refleksyjności (%  $R_o$ ), pomierzone na autogenicznym witrynicie i huminie, zmieniają się od 0,46 do 0,82% przy wyliczonej wartości średniej równej 0,62%  $R_o$  (tab. 4; fig. 6, 7). Uzyskane dane świadczą o stosunkowo niskich maksymalnych paleotemperaturach oddziałujących na badany osad w czasie jego diagenety (rzędu 50–80°C) (Lopatin, 1971; Gaupp, Batten, 1985).

### Trias

Utwory triasu dolnego, środkowego i górnego zbadane w 7 próbkach (iłowiec, wapień, piaskowiec i anhydryt) z interwału głęb. 2924,0–3691,0 m zawierają dość ubogi materiał organiczny, zdominowany przez genetyczny typ humusowy.

Jest on reprezentowany głównie przez maceraty witrynitów typu bezpostaciowego kolotelinitu oraz materiał witrynitopodobny (stałe bituminy/bitumin oraz zooklasty). Stanowią one od 69 do 91% substancji organicznej w osadzie, przy czym najliczniej występują w utworach wapiennych triasu dolnego (tab. 4). Materiał witrynitowy ma postać cienkich la-

minek i soczewek *in situ*, o grubości zmieniającej się w szerokich granicach – od 5 do 40 mm, a także okruszków o różnym stopniu obtoczenia i rozmiarach rzędu 2–25 mm.

Znaczny udział w składzie materii organicznej mają maceraty grupy inertynitów (4–15%), najliczniej występujące w utworach triasu górnego. Reprezentują je głównie okruszki inertodetrynitów, beładnie rozproszone w masie skalnej (próbki piaskowca i wapieni). Rzadziej są to horyzontalnie ułożone soczewki fuzynitów i semifuzynitów (próbka iłowca).

Skład materii organicznej uzupełniają asocjacje organiczno-mineralne typu bitumicznego (5–24%). Występuje ona najczęściej w postaci smużystych i gniazdowych skupień. Często asocjuje z nią homogeniczny bitumin, mający formę bardzo drobnych (1–2  $\mu$ m) ziaren.

Pierwotne składniki liptynitowe nie występują w badanych osadach ze względu na wysoki stopień dojrzałości termicznej. Sporadycznie obserwuje się nieliczne impregnacje bitumiczne (trias górny), fluoryzujące w kolorze pomarańczowobrunatnym.

Stopień przeobrażenia materii organicznej w osadach triasu, określony na podstawie jej zdolności refleksyjnej, jest dość wysoki. Zakres pomierzonych wartości współczynnika  $R_o$  na autogenicznym materiale witrynitowym zmienia się

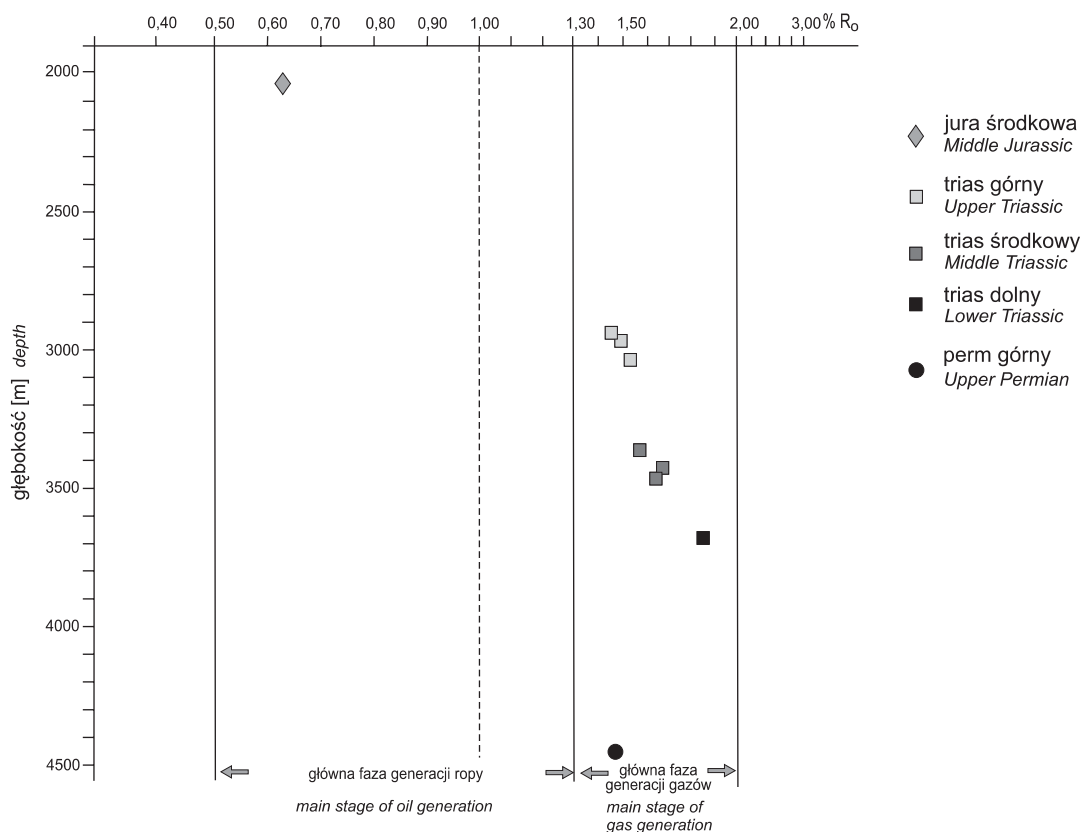


Fig. 6. Zmienność stopnia dojrzałości wityrinitu i materiału wityrinitopodobnego

Values of vitrinite and vitrinite-like material reflectance index versus depth

w bardzo szerokim zakresie – od 1,20 do 2,20%; przy wyliczonych średnich wartościach: dla triasu górnego w granicach 1,45–1,51%  $R_o$ , dla triasu środkowego 1,58–1,68%  $R_o$  oraz dla triasu dolnego 1,87%  $R_o$  (tab. 4; fig. 6, 7). Wartość wskaźnika  $R_o$  dość dobrze koreluje się z głębokością zalegania osadów – od 1,45% na głęb. 2924,0 m (trias górny) do 1,87% na głęb. 3691,0 m (trias dolny) (tab. 4; fig. 6). Należy zaznaczyć, że pewien wpływ na podwyższoną zdolność refleksyjną materii organicznej miały utleniające warunki sedymentacji i diagenety osadów triasu (szczególnie triasu dolnego).

Powyższe dane wskazują na stadium dojrzałości termicznej odpowiadającej głównej fazie generowania gazów ekonomicznych (Robert, 1988), przy maksymalnych paleotemperaturach diagenety osadu wzrastających od ok. 150 do 250°C.

Znacznie wyższymi wartościami refleksyjnymi (1,85 do 2,45%  $R_o$ ) charakteryzuje się licznie występujący w osadzie organiczny materiał allogeniczny, pochodzący z redepozycji utworów starszych.

### Perm (cechsztyń)

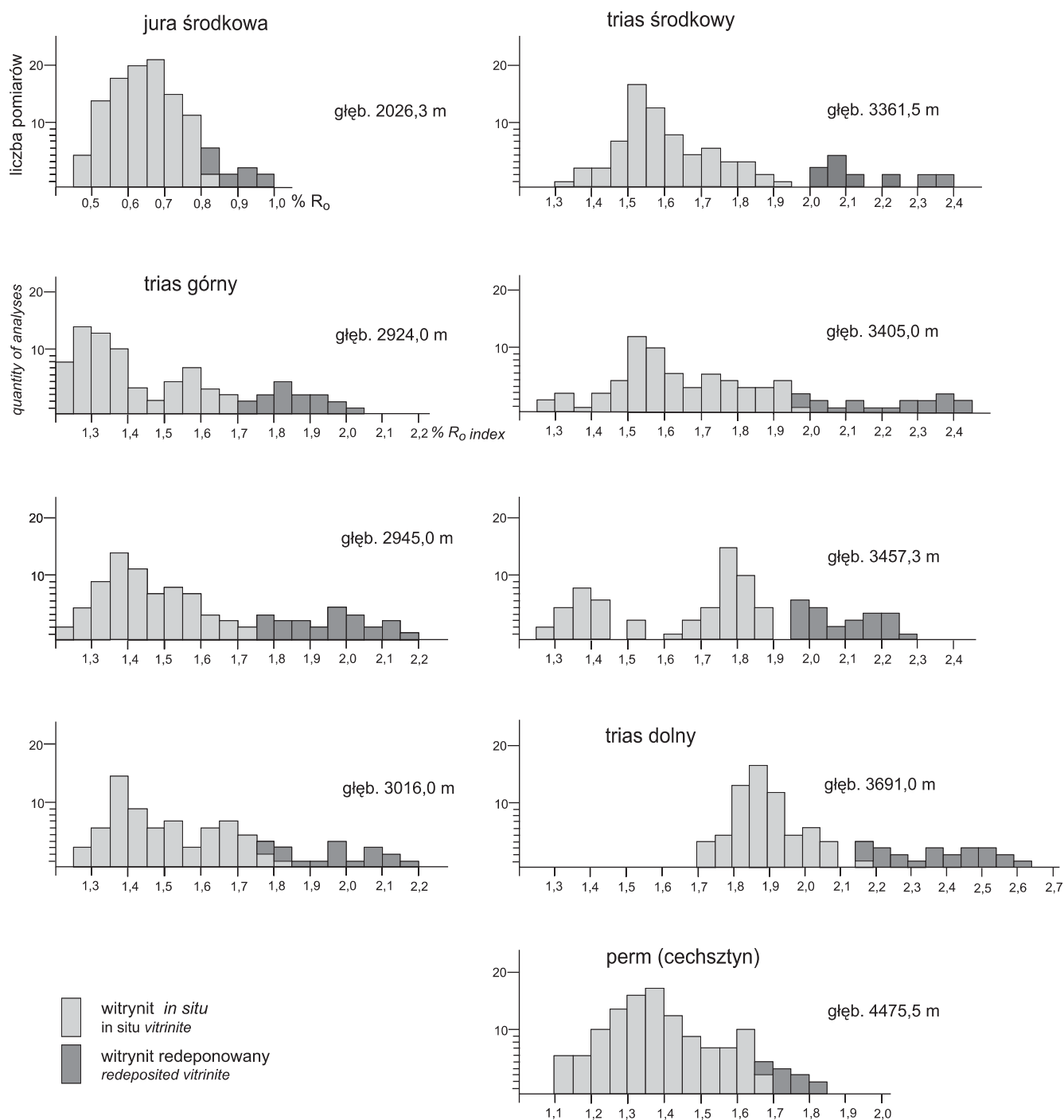
Przeanalizowana próbka mułowca cechsztyńskiego z głęb. 4475,5 m zawiera niewielką ilość stałej substancji organicznej, reprezentowanej głównie przez macerały wityrinitu typu

bezstrukturalnego kolotelinitu oraz nielicznych fragmentów telinitu z zaciśniętymi ściankami komórek. Wityrinit, stanowiący 52% materii organicznej w osadzie, występuje najczęściej w postaci krótkich lamin i soczewek o wymiarach 5–30  $\mu\text{m}$ , sporadycznie dłuższych (do 40  $\mu\text{m}$ ), oraz detrytusu o wielkości 3–20  $\mu\text{m}$ .

Drugą maceralną grupą składników organicznych obecną w badanej próbce jest inertynit (10%) (tab. 4). Jest on reprezentowany przez inertodetrynit, okruchy fuzynitu, semifuzynitu oraz sfuzynityzowane szczątki organiczne.

Pierwotny liptynit, fluoryzujący słabo w kolorze pomarańczowobrunatnym, występuje w ilości nieprzekraczającej 2% substancji organicznej. Najczęściej jest to liptodetrynit o wielkości ziaren nie większej niż 5  $\mu\text{m}$  oraz pojedyncze fragmenty zdegradowanego alginitu.

W badanym poziomie cechsztynu znaczną grupę składników organicznych (36%) stanowi asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego, stanowiąca mieszaninę nielicznych pierwotnych składników lipoidalnych, często o submikroskopowej wielkości, oraz silnie zdyspergowanych produktów ich transformacji (wtórnych komponentów), najczęściej bituminu i sporadycznie mikrynit. Tworzy ona gniazdowe skupienia, soczewki oraz przeławienia w osadzie.



**Fig. 7. Reflektogramy witrinitu z utworów permu, triasu i jury**

Vitrinite reflectograms from Permian, Triassic and Jurassic sediments

Dojrzałość termiczna analizowanego poziomu osadów cechsztynu odpowiada głównej fazie generowania gazów. Zakres pomiarów zdolności odbicia światła witrinitu i materiału witrinitopodobnego *in situ* zmienia się w granicach

1,10–1,70%  $R_o$  przy wyliczonej średniej wartości równej 1,37%  $R_o$  (tab. 4; fig. 6, 7). Dane te wskazują, że diageniza badanych osadów zachodziła w maksymalnej paleotemperaturze nieprzekraczającej 150°C.

Ewa KLIMUSZKO

## CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA

### WSTĘP

W otworze wiertniczym Piotrków Trybunalski IG 1 badania geochemiczne materii organicznej były prowadzone dla utworów jury górnej i środkowej, triasu górnego, środkowego i dolnego, a także cechsztynu.

Przeprowadzono oznaczenia zawartości węgla organicznego, ilościowe oznaczenie bituminów, podział na poszczególne frakcje w wydzielonych bituminach (węglowodory na-

sycone, aromatyczne, asfalteny i żywice), a także oznaczenie potencjału oksydacyjno-redukcyjnego skały (Eh). Szczegółowe badania frakcji węglowodorów nasyconych, czyli oznaczenie zawartości poszczególnych n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych, wykonano jedynie dla wybranych próbek z utworów jury środkowej, triasu środkowego i dolnego oraz cechsztynu.

### ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

**Jura górna.** Materia organiczna w utworach jury górnej występuje w małych ilościach, jej większą zawartość w tych utworach stwierdzono w stropowej części profilu. Mało jest także składników labilnych (tab. 5). Udział węglowodorów w bituminach jest niewielki, natomiast zaznacza się duży udział produktów ciężkich (asfalteny i żywice) (fig. 8). Stosunek węglowodorów nasyconych i aromatycznych jest zmienny, w stropowej części profilu w bituminach ilościowo przeważają węglowodory aromatyczne nad węglowodorami nasyconymi, w spągu utworów w wydzielonych węglowodorach jest odwrotnie – wyższa jest zawartość węglowodorów nasyconych niż aromatycznych (tab. 5).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego oznaczonego dla tych skał określa środowisko jako utleniające (tab. 5).

**Jura środkowa.** Udział węgla organicznego w utworach środkowej jury jest zróżnicowany w profilu pionowym, przy czym miąższość badanego kompleksu obejmuje ok. 20 m. W stropie węgiel organiczny występuje w śladowej ilości, natomiast w spągu jego zawartość wzrasta, osiągając 0,40%. Ilość bituminów wydzielonych z tych skał jest mała, więcej składników labilnych (bituminów) wydzielono z osadów bogatszych w węgiel organiczny (tab. 5).

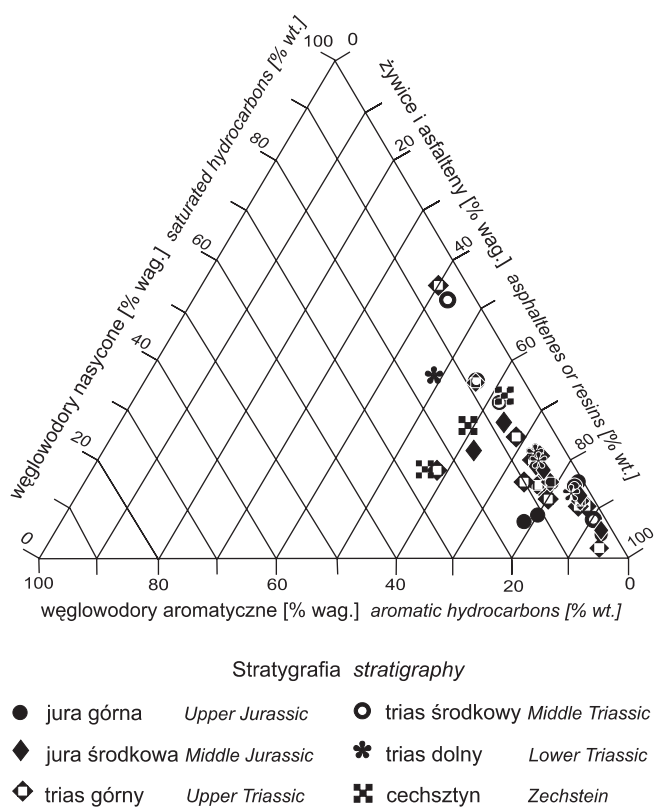
Udział węglowodorów w bituminach jest niewielki, przy czym jest zróżnicowany: waha się od 8 (w części spągowej) do 36%. Węglowodory nasycone znacznie przeważają ilościowo nad węglowodorami aromatycznymi (fig. 8).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego oznaczonego w osadach jest zmienna, ogólnie określa środowisko jako redukcyjne lub słabo utleniające (tab. 5).

Oznaczona zawartość węgla organicznego w węglanowych utworach jury dolnej i środkowej określa te osady jako słabe skały macierzyste do generowania węglowodorów (tab. 5, fig. 9).

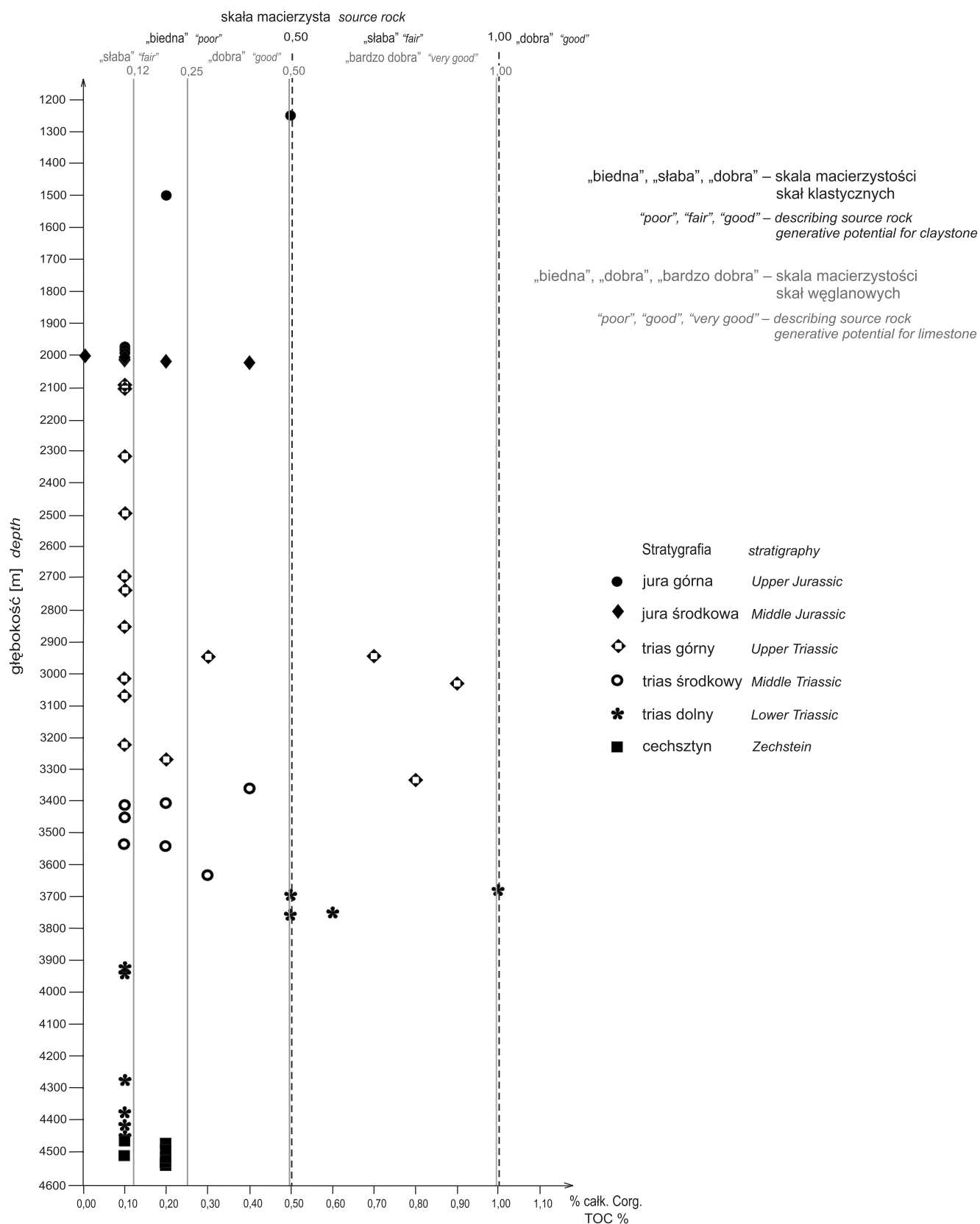
**Trias górny** reprezentują utwory o małej zawartości węgla organicznego. Jego większa ilość występuje w profilu jedynie punktowo, głównie w centralnej i spągowej części kompleksu (tab. 5, fig. 9). Ilość oznaczonych bituminów w tych utworach jest bardzo mała, więcej składników labilnych spo-

tyka się sporadycznie i jest to związane z podwyższoną ilością węgla organicznego występującego w tych skałach. Znaczna ilość bituminów w utworach górnego triasu znajduje się w skałach o małej zawartości węgla organicznego i charakteryzuje się bardzo dużym współczynnikiem migracji.



**Fig. 8.** Skład grupowy bituminów ekstrahowanych z utworów mezozoiku i cechsztynu

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



**Fig. 9. Zawartość procentowa węgla organicznego w utworach mezozoiku i cechsztyń w zależności od głębokości (ocena macierzystości skał wg Petersa, 1986)**

TOC (%) content in the Mesozoic and Zechstein sediments versus depth (assessment of source rock quality after Peters, 1986)

Tabela 5

**Dane geochemiczne z badań materii organicznej**  
Geochemical data for the organic matter studies

Głębokość pobrania próbki [m]	Stratygrafia	Litologia	Zawartość bituminów [%]	Zawartość Corg. [%]	Wartość potencjału red.-oks. Eh [mV]	Zawartość węglowodorów w bitumin. [%]	Zawartość węglowodorów w skale [%]	Zawartość węglow. nasyc. w węglow. [%]	Zawartość węglow. arom. w węglow. [%]	Zawartość żywic i asfaltenów [%]	Współczynnik migracji
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1255,0	jura górna	wap	0,017	0,50	626	20,0	0,003	9,0	11,0	80,0	0,006
1503,0		mrl	0,020	0,20	614	21,0	0,004	7,0	14,0	79,0	0,020
1972,0		wap	0,020	0,10	616	17,0	0,003	16,0	1,0	83,0	0,030
1982,3		wap	0,028	0,10	634	6,0	0,002	4,0	2,0	94,0	0,020
1997,5		wap	0,022	0,10	584	21,0	0,005	15,0	6,0	79,0	0,050
2002,8	jura środkowa	wap	0,006	0,01	576	36,0	0,002	28,0	8,0	64,0	0,200
2008,0		dol	0,006	0,10	586	26,0	0,002	19,0	7,0	74,0	0,020
2012,7		dol	0,005	0,10	606	38,0	0,002	22,0	16,0	62,0	0,020
2015,0		wap	0,010	0,10	596	24,0	0,002	18,0	6,0	76,0	0,020
2020,5		wap	0,008	0,20	570	14,0	0,001	12,0	2,0	86,0	0,005
2026,3		wap	0,021	0,40	576	8,0	0,002	6,0	2,0	94,0	0,005
2091,7	trias górną	psc	0,001	0,10	636	23,0	0,003	15,0	8,0	77,0	0,030
2100,5		młc	0,002	0,10	646	23,0	0,003	15,0	8,0	77,0	0,030
2316,3		psc	0,003	0,10	644	14,0	0,001	10,0	4,0	86,0	0,010
2496,0		młc	0,006	0,10	662	12,0	0,001	10,0	2,0	88,0	0,010
2598,3		młc	0,003	0,10	656	26,0	0,001	21,0	5,0	74,0	0,010
2699,9		młc	0,007	0,10	632	27,0	0,002	20,0	7,0	73,0	0,020
2742,8		młc	0,004	0,10	612	21,0	0,001	15,0	6,0	79,0	0,010
2855,3		iłc	0,009	0,10	614	32,0	0,003	25,0	7,0	68,0	0,030
2942,0		iłc	0,010	0,70	622	6,0	0,001	2,0	4,0	94,0	0,001
2944,0		psc	0,004	0,30	618	–	–	–	–	–	–
3015,0		wap	0,002	0,10	628	20,0	0,001	12,0	8,0	80,0	0,010
3030,5		młc	0,042	0,90	646	44,0	0,018	36,0	8,0	56,0	0,020
3076,2		młc	0,001	0,10	630	13,0	0,001	11,0	2,0	87,0	0,010
3222,5		młc	0,170	0,10	582	60,0	0,102	55,0	5,0	40,0	1,020
3278,5		młc	0,007	0,20	614	42,0	0,003	18,0	24,0	58,0	0,015
3343,7	młc	0,021	0,80	620	26,0	0,005	16,0	10,0	74,0	0,006	
3359,5	trias środkowa	iłc	0,009	0,40	616	38,0	0,003	31,0	7,0	62,0	0,008
3405,0		and	0,002	0,20	586	–	–	–	–	–	–
3411,0		and	0,007	0,10	594	44,0	0,003	36,0	8,0	56,0	0,030

Tabela 5 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3453,0	trias środkowy	wap	0,004	0,10	546	17,0	0,001	15,0	2,0	83,0	0,010
3538,0		wap	0,003	0,10	594	–	–	–	–	–	–
3546,8		wap	0,006	0,20	604	10,0	0,001	8,0	2,0	90,0	0,005
3630,2		wap	0,017	0,30	596	57,0	0,010	52,0	5,0	43,0	0,033
3685,3	trias dolny	wap	0,005	1,00	584	16,0	0,001	13,0	3,0	84,0	0,001
3694,0		wap	0,002	0,50	616	26,0	0,001	21,0	5,0	74,0	0,002
3744,8		młc	0,003	0,60	650	26,0	0,001	21,0	5,0	74,0	0,002
3753,5		młc	0,001	0,50	612	52,0	0,001	37,0	15,0	48,0	0,002
3921,5		iłc	0,003	0,10	624	–	–	–	–	–	–
3941,0		psc	0,002	0,10	654	–	–	–	–	–	–
4277,0		psc	0,002	0,10	650	–	–	–	–	–	–
4381,5		psc	0,001	0,10	646	25,0	0,001	20,0	5,0	75,0	0,010
4416,7		młc	0,001	0,10	616	–	–	–	–	–	–
4450,0		młc	0,002	0,10	666	25,0	0,001	20,0	5,0	75,0	0,010
4464,2		młc	0,001	0,10	676	38,0	0,001	33,0	5,0	62,0	0,010
4475,5		młc	0,001	0,20	646	38,0	0,001	33,0	5,0	62,0	0,005
4491,2	perm górnny	młc	0,0005	0,20	646	–	–	–	–	–	–
4510,5		młc	0,002	0,10	666	–	–	–	–	–	–
4517,3		młc	0,011	0,20	636	44,0	0,005	18,0	26,0	56,0	0,025
4536,2		młc	0,002	0,20	646	–	–	–	–	–	–
4545,2		młc	0,005	0,20	642	41,0	0,002	27,0	14,0	59,0	0,010

**Litologia:** psc – piaskowiec, młc – mułowiec, iłc – iłowiec, wap – wapień, dol – dolomit, and – anhydryt, mrl – margiel

**Lithology:** psc – sandstone, młc – mudstone, iłc – claystone, wap – limestone, dol – dolomite, and – anhydrite, mrl – marlstone

Udział węglowodorów w bituminach jest zróżnicowany, waha się od 6,0 do 44,0%, natomiast duży jest udział żywic i asfaltenów (tab. 5, fig. 8). Stwierdzono przewagę ilościową węglowodorów nasyconych nad aromatycznymi.

Bituminy o cechach związków epigenetycznych zawierają węglowodory w ilości 60% (tab. 5), a stosunek zawartości węglowodorów nasyconych do aromatycznych równa się 11. Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (Eh) oznaczonego w utworach górnego triasu jest zmienna. W stropie osadów w profilu pionowym oznaczenia Eh pozwalają ocenić, że środowisko sedymentacji było silnie utleniające, natomiast w niższych partiach utleniające. Badania wykazały, że w mułowcach zawierających dużą ilość bituminów środowisko sedymentacji było słabo redukcyjne (tab. 5).

**Trias środkowy.** W utworach węglanowych zawartość węgla organicznego jest niewielka i wynosi od 0,10 do 0,40%,

małe są również zawartości bituminów. Udział węglowodorów w bituminach jest zróżnicowany – od 10,0 do 57,0% (tab. 5), a węglowodory nasycone przeważają nad aromatycznymi (fig. 8).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego oznaczonego w osadach jest zmienna; określa środowisko jako słabo utleniające, rzadko jako redukcyjne (tab. 5).

**Trias dolny** reprezentują utwory o zróżnicowanej zawartości węgla organicznego w profilu pionowym. Waha się ono od 0,10% w części centralnej i spągu profilu (mułowce i piaskowce) do 1,0% Corg. w stropie (wapienie) (tab. 5, fig. 9). Dość znaczna zawartość węgla organicznego w stropie utworów triasu dolnego, przy uwzględnieniu typu sedymentacji, sugeruje, że są to słabe skały macierzyste do generowania węglowodorów; jedynie punktowo można je ocenić jako dobre skały macierzyste. Ilość oznaczonych bituminów w tych



utworach jest bardzo mała. Udział węglowodorów w bituminach jest niewielki, a w ich składzie znacznie przeważają ilościowo węglowodory nasycone nad aromatycznymi (fig. 8).

Wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego pozwalają przypuszczać, że warunki środowiska w basenie sedymentacyjnym ulegały wahaniu, zmieniając się od słabo utleniających po utleniające (tab. 5).

**Perm górny (cechsztyn).** W mułowcach zawartość węgla organicznego jest niewielka, wynosi 0,10–0,20% w całym profilu, co pozwala określić te utwory jako „biedne” skały

macierzyste do generowania węglowodorów (tab. 5, fig. 9). Ilość oznaczonych bituminów w tych utworach jest bardzo mała. Udział węglowodorów w bituminach wynosi od 38,0 do 44,0%, znaczniejszy – ponad 50% – jest udział żywic i asfaltenów. Skład węglowodorów jest zmienny, zawsze z przewagą ilościową węglowodorów nasyconych nad aromatycznymi lub odwrotnie (fig. 8). Duża wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego oznaczonego w skałach pozwala przypuszczać, że warunki środowiska w basenie sedymentacyjnym w tym okresie były utleniające (tab. 5).

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

Analiza n-alkanów wykazała, że materia organiczna w utworach jury środkowej, zawiera znaczną ilość związków mających 23, 19, i 17 węgli w łańcuchu, pochodzących z rozkładu alg. Występuje również dużo związków zawierających parzystą liczbę węgli w cząsteczkach ( $C_{20}$ ,  $C_{18}$ ), co pozwala przypuszczać, że w skład pierwotnej materii organicznej wchodziły również bakterie (fig. 10) (Tissot, Welte, 1978). Materia organiczna w dolnych partiach utworów jury środkowej zawiera także znaczną ilość związku mającego 25 węgli w cząsteczce, którego obecność jest łączona z rozkładem roślin wyższych (fig. 10). Występowanie głównie cząsteczek  $C_{25}$  sugeruje, że materia organiczna typu humusowego jest dobrze przeobrażona. Stopień przeobrażenia materii organicznej z dolnych partii utworów jury środkowej,

określony wartością wskaźników CPI równą 1,0 (tab. 6), wskazuje na znaczną dojrzałość tej materii. W badanej materii organicznej węglowodory izoprenoidowe są spotykane jedynie w śladowych ilościach. Oznaczone w wapieniu marglistym węglowodory izoprenoidowe wskazują na powstawanie materii organicznej w silnie utleniających warunkach środowiska, co potwierdza stosunek Pr/Ph, wynoszący 3,85 (Didyk i in., 1978).

Dystrybucja n-alkanów pochodzących z dolnych partii utworów triasu środkowego wykazuje wyraźną przewagę związków o parzystej liczbie węgli w cząsteczce ( $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ). Pozwala to sądzić, że głównym materiałem wyjściowym do powstawania materii organicznej były bakterie (fig. 11). Jednocześnie w wyżej zalegającym anhydrycie dystrybucja n-al-

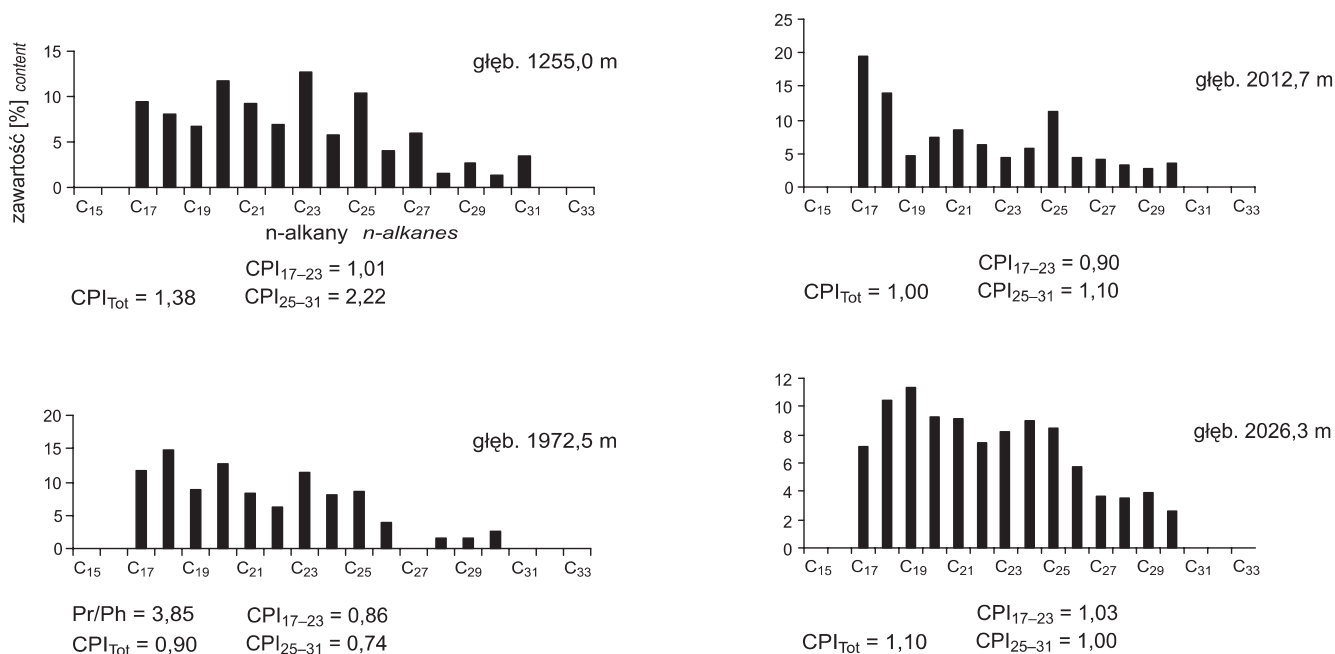
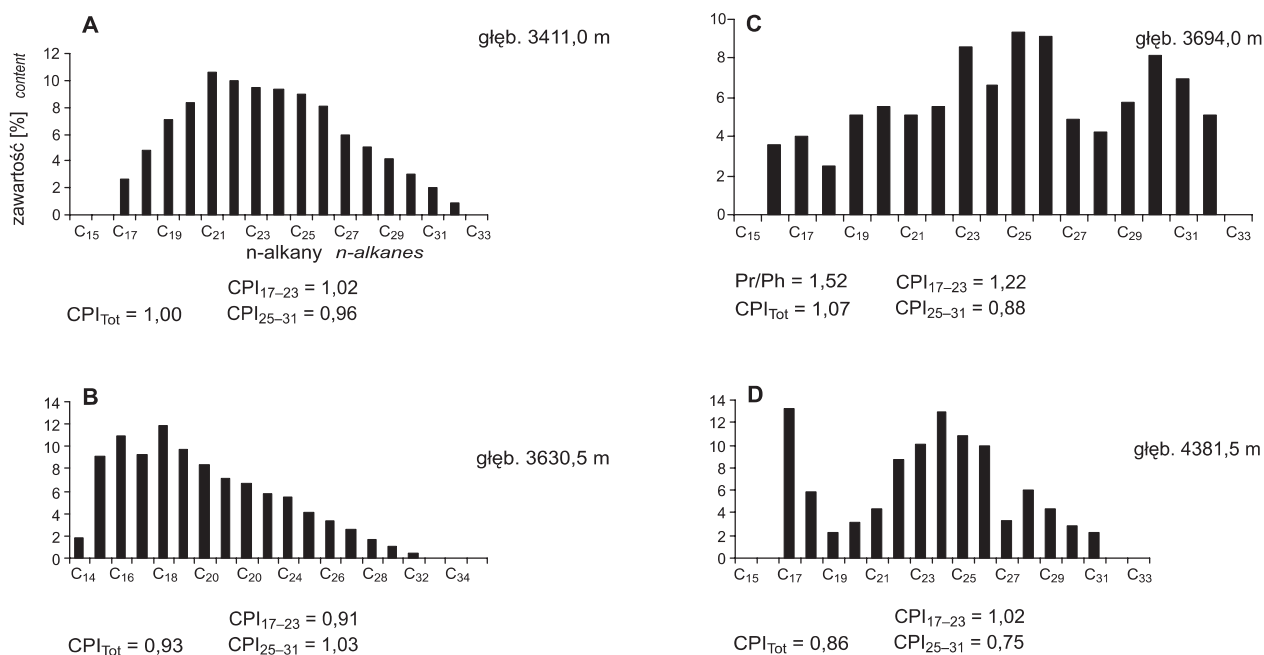


Fig. 10. Dystrybucja n-alkanów w utworach jury środkowej

Distribution of n-alkanes in the Middle Jurassic deposits



**Fig. 11. Dystrybucja n-alkanów w utworach triasu**

A, B – trias środkowy; C, D – trias dolny

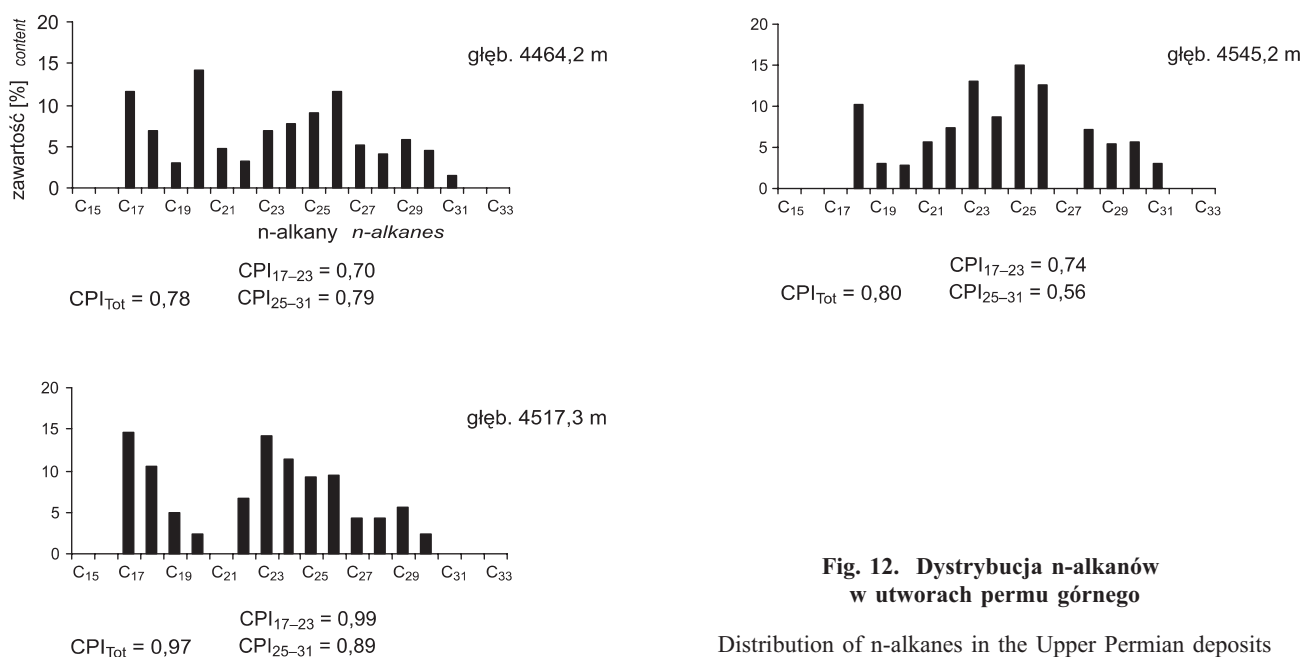
Distribution of n-alkanes in the Triassic deposits

A, B – Middle Triassic; C, D – Lower Triassic

kanów charakteryzuje się znaczną ilością związków C<sub>21</sub> i C<sub>22</sub>. Pozwala to przypuszczać, że materiałem wyjściowym tworzącym materię organiczną były algi, a w trakcie diagenety zachodziło zjawisko biodegradacji, gdyż obecność związków zawierających parzystą liczbę węgli w cząsteczce powyżej 20 świadczy o obecności szczątków sinic (fig. 11) (Maliński, Witkowski, 1988).

W badanej materii organicznej węglowodory izoprenoidowe występują jedynie w śladowych ilościach.

Stopień przeobrażenia materii organicznej w utworach triasu środkowego jest duży, gdyż wartość wskaźników CPI wynosi około jedności. Jednocześnie często ma wartość poniżej jedności (tab. 6), ze względu na rodzaj materii pierwotnej, tzn. dużą ilość bakterii.



**Fig. 12. Dystrybucja n-alkanów w utworach permu górnego**

Distribution of n-alkanes in the Upper Permian deposits

Tabela 6

**Wskaźniki geochemiczne dla bituminów ze skał macierzystych**  
Geochemical indices for bitumens from the source rocks

Głębokość pobrania próbki [m]	Stratygrafia	Pr/Ph	CPI <sub>Tot</sub>	CPI <sub>17-23</sub>	CPI <sub>25-31</sub>	n-C max
1255,0	jura górna	n.oz.	1,38	1,01	2,22	C <sub>23</sub> , C <sub>20</sub>
1972,5		3,85	0,90	0,86	0,74	C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub>
2012,7		n.oz.	1,00	0,90	1,10	C <sub>17</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>25</sub>
2026,3		n.oz.	1,00	1,03	1,00	C <sub>19</sub> , C <sub>18</sub>
3411,0	trias środkowy	n.oz.	1,00	1,02	0,96	C <sub>21</sub> , C <sub>22</sub>
3630,5		n.oz.	0,93	0,91	1,03	C <sub>18</sub> , C <sub>16</sub>
3694,0	trias dolny	1,52	1,07	1,22	0,88	C <sub>25</sub> , C <sub>26</sub>
4381,5		n.oz.	0,86	1,02	0,75	C <sub>17</sub> , C <sub>24</sub>
4464,2	perm górny (cechsztyń)	n.oz.	0,78	0,70	0,79	C <sub>20</sub> , C <sub>26</sub> , C <sub>17</sub>
4517,3		n.oz.	0,97	0,99	0,89	C <sub>17</sub> , C <sub>18</sub>
4545,2		n.oz.	0,80	0,74	0,56	C <sub>25</sub> , C <sub>23</sub> , C <sub>26</sub>

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

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

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

**CPI<sub>17-23</sub>** – 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<sub>25-31</sub>** – wartość współczynnika CPI, wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 25 do 31 węgli w cząsteczce (wg Kotarby i in., 1994):

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

**n-C<sub>max</sub>** – n-alkan, którego zawartość jest największa w całej masie oznaczonych n-alkanów w badanej próbce; **n.oz.** – nie oznaczono

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

**CPI<sub>Tot</sub>** – the value of coefficient CPI (*Carbon Preference Index*) for the n-alkanes C<sub>17</sub>-C<sub>31</sub> (after Kotarba *et al.*, 1994):

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

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

**CPI<sub>25-31</sub>** – the value of coefficient CPI for the n-alkanes C<sub>25</sub>-C<sub>31</sub> (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<sub>max</sub>** – n-alkane maximum contents; **n.oz.** – not available

Dystrybucja n-alkanów wydzielonych z utworów triasu dolnego pozwala stwierdzić zróżnicowanie w charakterze występującej w nich materii organicznej. W górnych partiach osadów materia organiczna zawiera duży udział humusu, gdyż obecne są w znacznej ilości związki zawierające 25 i 31 węgli w cząsteczce. Sugeruje to zróżnicowanie stopnia przeobrażenia materiału humusowego. Wartość wskaźnika CPI<sub>25-31</sub>, wynosząca 1,27, jest wypadkową obu składników badanej materii. Materia ta zawiera również znaczną ilość związku o 26 wę-

glach w cząsteczce, co świadczy o zachodzącej biodegradacji alg (fig. 11). Oznaczone w wapieniu węglowodory izoprenoidowe wskazują na powstawanie materii organicznej w basenie o utleniających warunkach środowiska (Pr/Ph = 1,52).

Dystrybucja n-alkanów z dolnych partii utworów triasu dolnego ma bimodalny charakter, gdyż maksymalną ilość osiąga związek C<sub>17</sub>, jak również C<sub>24</sub>, co świadczy o obecności związków wysoko przeobrażonej organiki sapropelowej (algowej) oraz o biodegradacji. W badanej materii organicznej

jest obecny również dobrze przeobrażony materiał humusowy ( $C_{25}$ ) (fig. 11).

Dla badanej materii organicznej rozproszonej w utworach triasu dolnego nie można jednoznacznie przedstawić przy pomocy wskaźnika CPI stopnia jej dojrzałości, ze względu na znaczną zawartość w materii związków parzystowęglowych.

Dystrybucja n-alkanów z utworów cechsztynu jest zróżnicowana w profilu pionowym. W górnych partiach osadów rozkład n-alkanów ma, podobnie jak dystrybucja n-alkanów wydzielonych z materii organicznej z dolnej partii utworów triasu dolnego, charakter bimodalny, z maksymalną zawartością  $C_{20}$  pochodzącego z rozkładu bakterii i znaczną zawartością  $C_{17}$  i  $C_{26}$ . Świadczy to o obecności związków wysoko przeobrażonej organiki sapropelowej (algowej) oraz o biodegradacji. W badanej materii organicznej jest obecny również dobrze przeobrażony materiał humusowy ( $C_{25}$ ) (fig. 12).

Dystrybucja n-alkanów z leżących niżej utworów cechsztynu wykazuje znaczną ilość związku  $C_{23}$  i  $C_{26}$ , przy maksymalnej zawartości związku zawierającego 17 węgla

w cząsteczce. Sugeruje to obecność dwóch generacji węglowodorów pochodzących z materii typu algowego, a także pozostałości po biodegradacji (fig. 12).

W dolnych partiach osadów rozkład n-alkanów ma odmienny charakter niż pozostałe dystrybucje z materii organicznej w utworach cechsztynu. Maksymalną zawartość osiąga tu związek  $C_{25}$ , reprezentujący dobrze przeobrażony humusowy składnik materii organicznej. W dystrybucji tej występuje również znaczna ilość cząsteczek zawierających  $C_{23}$  i  $C_{26}$ , co dowodzi obecności związków mało przeobrażonej materii typu algowego, jak również o zachodzącej biodegradacji, rejestrowanej przez obecność szczątków sińca (fig. 12). W badanej materii organicznej węglowodory izoprenoidowe spotyka się jedynie w śladowych ilościach. Wartość wskaźników CPI w utworach cechsztynu wynosi poniżej jedności (tab. 6), ze względu na dużą ilość związków o parzystej liczbie węgla w cząsteczce, co utrudnia jednoznaczną ocenę dojrzałości badanej materii przy wykorzystaniu powyższych wskaźników.