

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA BADANYCH UTWORÓW

W otworze Polskie Łąki PIG 1 badania geochemiczne materii organicznej przeprowadzone były dla utworów górnego triasu, środkowego triasu (pojedyncza próbka), górnego permu (cechsztyn), a także górnego i środkowego dewonu.

Wykonano oznaczenia zawartości węgla organicznego, ilościowe oznaczenie bituminów, podział na poszczególne frakcje w wydzielonych bituminach (węglowodory nasycone, aromatyczne, asfalteny i żywice), jak również oznaczenie potencjału oksydacyjno-redukcyjnego skały (Eh). Szczegółowe

badania frakcji węglowodorów nasyconych, czyli oznaczenie zawartości poszczególnych n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych przeprowadzono dla wybranych próbek z utworów górnego i środkowego triasu oraz z utworów górnego i środkowego dewonu. Badania wstępnie omówione były w rozdziale „Wyniki badań geochemicznych bituminów i węglowodorów” w dokumentacji wynikowej otworu Polskie Łąki PIG 1 (Rzepkowska, 1992).

ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

Materia organiczna w utworach górnego triasu występuje w śladowych ilościach. Jedynie w stropie i w spągu badanych osadów zawartość węgla organicznego jest wyższa od śladowej (tab. 9, fig. 33). Ilość bituminów występująca w tych utworach jest także mała. Zawartość węglowodorów w bituminach jest bardzo zróżnicowana i waha się od 27 do 52%, zróżnicowany jest również procentowy udział węglowodorów nasyconych i aromatycznych w węglowodorach oznaczonych z tych utworów (fig. 34). Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wskazuje na utleniające warunki środowiska (tab. 9). Śladowa zawartość węgla organicznego w tych utworach pozwala przypuszczać, iż stosunkowo mała ilość składników labilnych jest epigenetyczna. Bituminy obecne w utworach górnego triasu charakteryzują się wysokim współczynnikiem migracji (Gondek, 1980).

Utwory środkowego triasu, badane jedynie wyrywkowo, zawierają małą ilość węgla organicznego i bituminów (tab. 9, fig. 33). Głównym składnikiem bituminów są żywice i asfalteny, natomiast udział w nich węglowodorów jest niewielki i wynosi od 9–28%. W składzie węglowodorów większa jest zawartość węglowodorów aromatycznych niż węglowodorów nasyconych (fig. 34).

Zawartość węgla organicznego w utworach cechsztynu jest śladowa w całym profilu (fig. 33). Mała jest również zawartość bituminów, a wartość współczynnika migracji pozwala przypuszczać, iż są one epigenetyczne. Udział węglowodorów w bituminach jest stosunkowo nieduży i zróżnicowany, ponieważ waha się od 9 do 39% (tab. 9). Generalnie w składzie węglowodorów jest równowaga lub nieznaczna przewaga węglowodorów nasyconych i aromatycznych. Jedynie w analizowanej próbce soli stwierdzono w składzie węglowodorów przewagę węglowodorów aromatycznych nad nasyconymi. Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego pozwala stwierdzić, iż osady te powstawały w środowisku

redukcyjnym, szczególnie te zalegające w spągowej części profilu.

Utwory górnego dewonu zawierają znaczną ilość węgla organicznego. Jedynie w części stropowej utworów węgiel organiczny występuje w małej ilości (tab. 9).

Utwory te charakteryzują się zmienną sedymentacją, ale zawarta w nich ilość węgla organicznego pozwala określić je jako „dobre” skały macierzyste dla generowania węglowodorów (fig. 33). Jednocześnie w osadach górnego dewonu ilość bituminów jest bardzo zróżnicowana i waha się od 0,008 do 0,187%. W oznaczonych bituminach duży udział mają węglowodory, natomiast niższy udział procentowy mają żywice i asfalteny. W składzie węglowodorów przeważają węglowodory nasycone nad węglowodorami aromatycznymi. Wartość współczynnika migracji sugeruje, iż część bituminów występująca w tych utworach ma charakter epigenetycznych z osadem, co potwierdza ich skład z przewagą ilościową węglowodorów nasyconych (Gondek, 1980; tab. 9). Natomiast wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego pozwala stwierdzić, iż osady te powstawały w basenie o redukcyjnych warunkach środowiska.

Utwory środkowego dewonu są uboższe w węgiel organiczny niż nadległe utwory dewonu górnego, zawierają od 0,10 do 0,30% Corg. Jedynie w stropie utworów występuje duża ilość węgla organicznego (1,2–1,3%) (fig. 33). Występujące w nich ilości bituminów są małe (tab. 9), tylko w górnych partiach utworów wysokie, podobnie jak zawartość Corg. Procentowy udział węglowodorów i żywic lub asfaltenów jest w bituminach zbliżony (fig. 30). W składzie węglowodorów przeważają węglowodory nasycone w stosunku do węglowodorów aromatycznych.

Materia organiczna w utworach ordowiku występuje w małej ilości. W mułowcu zawartość węgla organicznego wynosi 0,20%, a w wapieniu 0,30%. Niskie są zawartości bituminów (tab. 9).

Tabela 9

Dane geochemiczne z badań materii organicznej
Geochemical data for organic matter

Głębokość	Stratygrafia	Litologia	Zawartość bituminów [%]	Zawartość Corg. [%]	Eh [mV]	Zawartość % węglow. w bitum.	Zawartość % węglow. w skale	Zawartość % węglow. nasyconych 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
1771,0	T ₃	młc	0,018	0,30	636	25,0	0,004	16,0	9,0	75,0	0,013
1982,0		młc	0,011	0,10	636	30,0	0,003	13,0	16,0	70,0	0,030
2161,0		dol.	0,004	0,01	630	52,0	0,002	33,0	19,0	48,0	0,200
2182,0		młc	0,010	0,01	628	29,0	0,003	11,0	18,0	71,0	0,300
2410,0		młc	0,006	0,01	640	27,0	0,002	6,0	21,0	73,0	0,200
2516,0	T ₂	młc	0,025	0,40	614	9,0	0,002	3,0	6,0	91,0	0,005
2525,0		młc	0,009	0,20	618	28,0	0,003	13,0	15,0	72,0	0,015
3042,0	P ₃	dol.	0,005	0,01	626	31,0	0,002	16,0	15,0	69,0	0,200
3080,0		dol.	0,004	0,01	624	19,0	0,001	13,0	16,0	71,0	0,100
3087,0		sol	0,003	–	–	29,0	0,001	3,0	26,0	71,0	–
3103,0		dol.	0,006	0,01	624	9,0	0,001	6,0	3,0	91,0	0,100
3137,0		dol.	0,003	0,01	632	10,0	0,001	3,0	7,0	90,0	0,100
3171,0		dol.	0,003	0,01	646	–	–	–	–	–	–
3202,0		dol.	0,009	0,01	602	39,0	0,004	21,0	18,0	61,0	0,400
3236,0		młc	0,004	0,01	592	–	–	–	–	–	–
3251,0	D ₃	młc	0,023	0,20	596	57,0	0,013	38,0	18,0	43,0	0,065
3267,0		młc	0,014	1,90	592	59,0	0,008	38,0	21,0	41,0	0,004
3280,0		młc	0,170	3,30	596	63,0	0,107	45,0	18,0	37,0	0,032
3341,0		młc	0,014	0,10	586	48,0	0,007	29,0	19,0	52,0	0,070
3346,5		wap.	0,014	0,30	–	52,0	0,007	29,0	23,0	48,0	0,023
3384,0		dol.	0,008	0,80	596	54,0	0,004	34,0	20,0	46,0	0,005
3389,5		dol.	0,139	2,00	566	87,0	0,121	70,0	17,0	13,0	0,060
3401,0		młc	0,007	0,90	580	51,0	0,004	31,0	20,0	49,0	0,004
3414,0		dol.	0,187	3,60	584	86,0	0,161	66,0	20,0	14,0	0,045
3471,0		dol.	0,141	1,20	592	89,0	0,125	74,0	15,0	11,0	0,104
3487,5	D ₂	dol.	0,159	1,30	596	89,0	0,141	74,0	15,0	11,0	0,108
3568,5		młc	0,019	0,30	–	56,0	0,011	28,0	28,0	44,0	0,037
3700,0		wap.	0,013	0,10	–	46,0	0,006	24,0	22,0	54,0	0,060
3752,5		psc	0,040	0,30	–	49,0	0,020	28,0	21,0	51,0	0,067
3845,9		wap.	0,005	0,10	–	58,0	0,003	39,0	19,0	42,0	0,030
3846,5		młc	0,038	0,30	–	33,0	0,013	18,0	15,0	67,0	0,043
4035,1		dol.	0,004	0,10	–	25,0	0,001	18,0	7,0	75,0	0,010
4110,2		wap.	0,004	0,20	–	45,0	0,002	19,0	26,0	55,0	0,010
4226,7		młc	0,005	0,20	–	39,0	0,002	21,0	18,0	61,0	0,010
4226,7		wap.	0,006	0,30	–	–	–	–	–	–	–
4420,0	Ok	młc	0,004	0,20	–	–	–	–	–	–	–

Litologia: psc – piaskowce, młc – mułowce, wap. wapienie, dol. dolomity, sol – sól

Lithology: psc – sandstones, młc – mudstones, wap. – limestones, dol. – dolomites, sol – halite

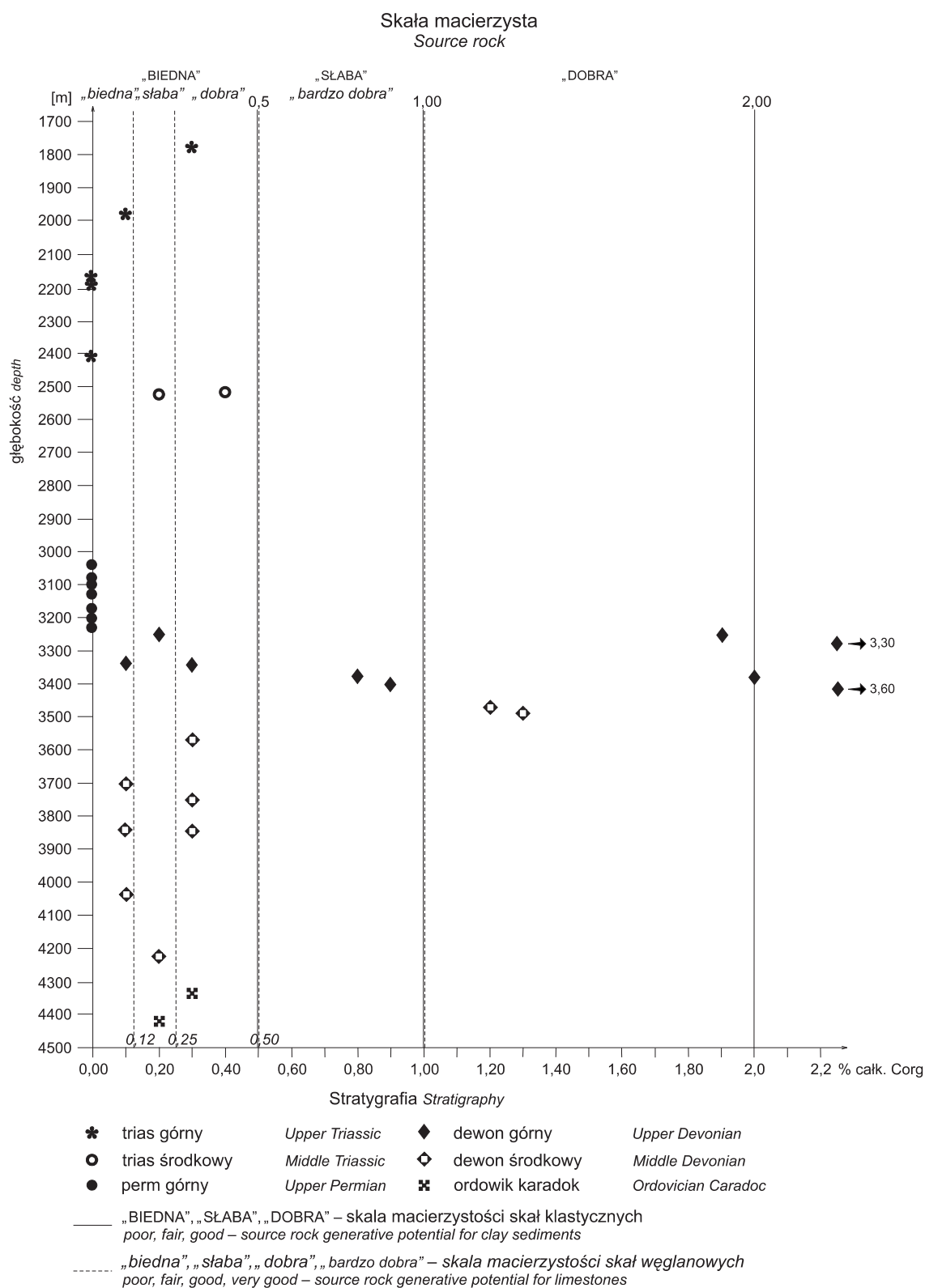


Fig. 33. Zawartość procentowa węgla organicznego w utworach mezozoiku i paleozoiku w zależności od głębokości; ocena macierzystości skał wg Petersa (1986)

TOC [%] content in Mesozoic and Paleozoic sediments versus depth;
assessment of quality source rocks after Peters (1986)

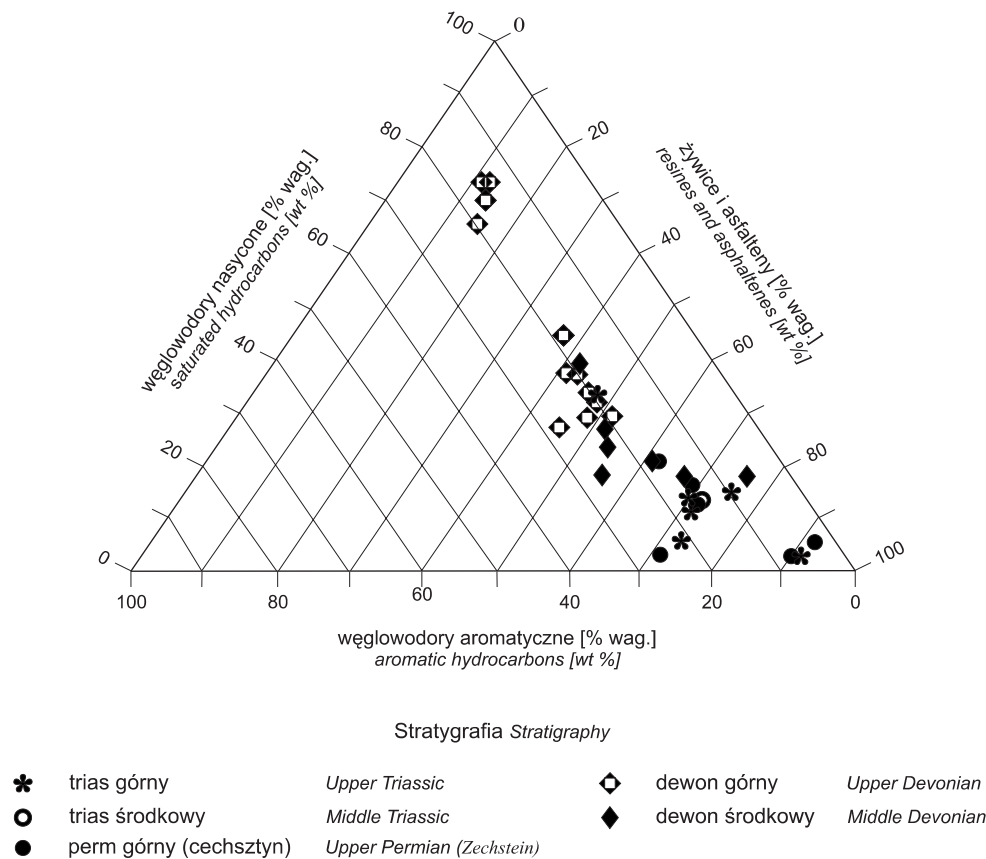


Fig. 34. Diagram trójkątny składu grupowego bituminów z utworów triasu górnego i środkowego, permu górnego oraz dewonu górnego i środkowego

Triangular diagram showing proportions of the fractions of saturated hydrocarbons, aromatics hydrocarbons and asphaltenes or resins in the bitumens extracted from the Upper and Middle Triassic, Upper Permian and Upper and Middle Devonian sediments

ŚRODOWISKO DEPOZYCJI MATERII ORGANICZNEJ JEJ TYP GENETYCZNY I STOPIEŃ DOJRZAŁOŚCI

Analiza n-alkanów wykazała, iż materia organiczna występująca w utworach górnego triasu zawiera znaczną ilość związków o parzystej liczbie węgla (C_{22} , C_{24}) jak również dużo związków zawierających 19 lub 23 węgli w łańcuchu, co sugeruje, iż materiałem wyjściowym były bakterie i algi (Tissot, Welte, 1978). W centralnej części tego kompleksu skalnego w materii organicznej występuje duża ilość związku C_{25} łączona z rozkładem roślin wyższych, co znaczy, że w skład badanej materii z tych głębokości wchodzi zarówno sapropel, jak i humus. W znacznej części profilu węglowodory izoprenoidowe występują w ilościach mniejszych od ilości, które są oznaczane w toku analitycznym. Stosunek pristanu do fitanu oznaczony w materii organicznej pochodzącej ze stropowej części tych utworów wykazuje, iż w basenie sedimentacyjnym warunki środowiska były utleniające.

Wartość wskaźników CPI pozwala sądzić, iż materia organiczna występująca w utworach górnego triasu jest słabo przeobrażona. Ze względu na skład badanej materii, w której obecne są w dużej ilości związki o parzystej liczbie węgla w cząsteczce, w licznych przypadkach wartość wskaźnika CPI wynosi poniżej jedności, co uniemożliwia jednoznaczną ocenę stopnia przeobrażenia badanej materii organicznej (tab. 10).

Dystrybucja n-alkanów pochodzących z utworów środkowego triasu wykazuje przewagę związków zawierających 25 i 27 węgli w cząsteczce pochodzących z rozkładu roślin wyższych. Pozostałe oznaczone n-alkany, które występują w badanej materii to związki zawierające 23 i 21 węgli w łańcuchu pochodzące z rozkładu alg. Wartość wskaźników CPI pozwala sądzić, iż materia organiczna występująca w utworach środkowego triasu jest słabo przeobrażona (tab. 10).

Tabela 10

Wskaźniki geochemiczne dla bituminów ze skał macierzystych

Geochemical indices for bitumens from source rocks

Stratygrafia	Głębokość próby [m]	Pr/Ph	CPI _{Tot}	CPI ₁₇₋₂₃	CPI ₂₅₋₃₁	n-C _{max}
T ₃	1771,0	1,00	0,96	0,91	1,04	C ₂₂ , C ₁₉
	1982,0	n.oz.	1,44	1,09	1,82	C ₂₃ , C ₂₅
	2161,0	n.oz.	0,80	0,84	0,72	C ₂₆ , C ₂₄ , C ₂₃
T ₂	2525,0	n.oz.	1,21	1,04	1,31	C ₂₇ , C ₂₅
D ₃	3251,0	n.oz.	1,08	1,16	0,97	C ₁₇ , C ₂₀
	3280,0	0,76	0,91	0,93	0,81	C ₁₇ , C ₁₈
	3341,0	1,28	0,93	0,91	0,90	C ₂₀ , C ₁₉
	3346,5	2,63	1,04	1,06	1,10	C ₁₇ , C ₁₈ , C ₁₉
	3389,5	0,93	0,97	0,93	1,01	C ₁₈
	3401,0	n.oz.	0,87	0,91	0,53	C ₁₉ , C ₁₈
	3414,0	2,70	0,98	1,03	0,73	C ₂₃ , C ₁₈ , C ₁₉
D ₂	3471,0	2,44	0,96	0,97	0,81	C ₁₈ , C ₁₇
	3487,5	1,00	1,00	1,02	0,86	C ₁₉ , C ₂₀ , C ₁₇
	3568,5	2,08	1,08	1,11	0,84	C ₁₇ , C ₁₉
	3700,5	1,18	1,07	1,05	1,08	C ₁₉ , C ₂₀ , C ₂₁
	3752,5	2,17	1,03	1,02	1,03	C ₁₇ , C ₁₈
	3845,9	1,12	1,06	1,09	1,08	C ₁₉ , C ₂₆
	3846,5	1,35	1,00	0,97	1,44	C ₁₈ , C ₁₇
	4035,1	1,04	1,06	0,93	1,27	C ₂₃
	4110,2	3,50	1,02	0,96	1,20	C ₁₈ , C ₁₉

Stratygrafia: T₃ – trias górny, T₂ – trias środkowy, D₃ – dewon górny, D₂ – dewon środkowy; **Pr/Ph** – stosunek zawartości węglowodoru izoprenoidowego pristanu (Pr) do węglowodoru izoprenoidowego fitanu (Ph) w badanej próbce; **n.oz.** – nie oznaczono Pr/Ph ze względu na śladową ilość związku w próbce

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

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

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

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

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

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

Stratigraphy: T₃ – Upper Triassic, T₂ – Middle Triassic, D₃ – Upper Devonian, D₂ – Middle Devonian; **Pr/Ph** – pristane (Pr) to phytane (Ph) ratio; **n.oz.** – indeterminate Pr to 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):

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

Podobnie jak w przypadku materii organicznej z utworów górnego triasu w znacznej części profilu węglowodory izoprenoidowe występują w ilościach śladowych.

Dystrybucja n-alkanów wykazała, iż materia organiczna występująca w utworach górnego dewonu zawiera znaczną ilość związków o parzystej liczbie węgla (C_{18} , C_{20}), jak również dużo związków zawierających 17 i 19 węgla w łańcuchu, co sugeruje, iż materiałem wyjściowym były bakterie i algi (Maliński, Witkowski, 1988). Występowanie n-alkanu C_{17} w maksymalnej ilości w ogólnej masie związków sugeruje, iż stopień dojrzałości tych związków jest stosunkowo wysoki. W całym profilu utworów górnego dewonu w małej ilości występują związki zawierające 25, 27 lub 29 węgla w łańcuchu związane z materia organiczną typu humusowego. Wartość wskaźnika CPI_{Tot} wynosząca około jedności, w pionowym profilu utworów górnego dewonu pozwala stwierdzić, iż materia organiczna obecna w tych utworach jest dobrze przeobrażona.

Stosunek węglowodorów izoprenoidowych waha się od 0,76 do 2,70, co sugeruje, iż stropowe partie utworów dewonu osadzały się w basenie, w którym panowały warunki środowiska słabo redukcyjne, natomiast utwory z części centralnej i spągowej profilu sedymentowały w basenie o silnie utleniających warunkach środowiska.

Dystrybucja n-alkanów wydzielonych z utworów środkowego dewonu wykazała, iż materia organiczna występująca w górnej partii tych utworów zawiera związek o 19 lub 17 węglach w łańcuchu w maksymalnej ilości, oprócz tego znaczną ilość związków o stosunkowo krótkich łańcuchach z parzystą lub nieparzystą liczbą węgla w łańcuchu od C_{17} po C_{21} . Po-

zwala to sądzić, iż głównym materiałem wyjściowym dla materii organicznej były algi i znaczna ilość bakterii (Maliński, Witkowski, 1988). W niższych partiach utworów w materii organicznej w przeważającej ilości występują bakterie ze znaczną ilością alg, maksymalne zawartości przypadają na związki o parzystej liczbie węgla w cząsteczce (C_{18}). W całym profilu utworów górnego dewonu w małej ilości występują związki zawierające 25, 27 lub 29 węgla w łańcuchu związane z materia organiczną typu humusowego. Obecność znacznej liczby związków charakteryzujących się parzystą liczbą węgla w łańcuchu powoduje bimodalny charakter krzywej dystrybucji (Moldovan i in., 1985). W niższych partiach utworów stwierdzono również znaczną ilość związku zawierającego 26 węgla w łańcuchu, co znaczy, iż materia organiczna uległa biodegradacji. Występowanie n-alkanów o parzystej liczbie węgla w łańcuchu w zakresie 20–30 jest wynikiem obecności szczątków sinic (Maliński, Witkowski, 1988).

Stosunek węglowodorów izoprenoidowych pristanu i fitanu (Pr/Ph) sugeruje, iż warunki środowiska w basenie sedymentacyjnym były utleniające (tab. 10). Duża ilość pristanu oznaczona w materii organicznej z utworów górnego i środkowego dewonu i związane z tym wysokie wartości stosunku Pr/Ph, mogą być skutkiem różnych źródeł pochodzenia pristanu, nie tylko z rozkładu chlorofilu (Goossens i in., 1984; Kooptmans i in., 1999).

Wartość wskaźnika CPI_{Tot} wynosząca około jedności w pionowym profilu utworów środkowego dewonu oznacza, iż materia organiczna obecna w tych utworach jest dobrze przeobrażona.