

## Stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej w skałach dewonu Gór Świętokrzyskich

Leszek Marynowski\*

*Pomiary refleksyjności wityrynytu  $R_0$ (%) i analiza biomarkerów pozwoliły na interpretację poziomu dojrzałości kerogenu dla rozpatrywanego obszaru. W nowym, odmiennym od dotychczasowego (Belka, 1990), obrazie stopnia przeobrażenia termicznego kerogenu, dojrzałość wzrasta w kierunku północno-zachodnim, osiągając maksimum ( $R_{cs} > 1,0$ ) na wysokości miejscowości: Kostomłoty, Laskowa, Zachełmie i Bukowa Góra. Najniższym poziomem przeobrażenia termicznego kerogenu charakteryzują się utwory dewońskie południowo-zachodniej części Gór Świętokrzyskich ( $R_{cs} < 0,6$ ) z minimum na wysokości odsłoneń: Kowala, Góra Łgawa, Radkowice. Obecny poziom dojrzałości ukształtowały dwa główne czynniki, tj. miąższość nadkładu skał podewońskich i waryscyjska anomalia termiczna związana prawdopodobnie z dyslokacją świętokrzyską.*

**Słowa kluczowe:** dojrzałość termiczna, Góry Świętokrzyskie, dewon, wskaźnik metyldibenzotiofenu

Leszek Marynowski — **Thermal maturity of organic matter in Devonian rocks of the Holy Cross Mts (Central Poland).** Prz. Geol., 47: 1125–1129.

*Summary. The paper summarizes results of six-year research on the level of thermal transformation of organic matter for 40 sections (including 3 boreholes) from Devonian rocks of the Holy Cross Mts. Vitrinite reflectance  $R_0$ (%) and biomarker analysis based on a gas chromatography — mass spectrometry (GC-MS) method have been used to interpretation of maturity level for considered region. The methyl-dibenzothiophene ratio (MDR) has been converted to the theoretical value of vitrinite reflectance  $R_{cs}$ (%) (according to Radke & Willsch, 1994) and set it against  $R_0$ (%). Current level of maturity shaped two major factors: burial effect and Variscan high heat flow probable associated with Holy Cross Dissolution.*

*A new concept of kerogen maturity from Devonian rocks of the Holy Cross Mts which is different from that proposed by Belka (1990) have been interpreted on the basis of greater number of results for Łysogóry Region and eastern part of Kielce Region.*

**Key words:** thermal maturity, Holy Cross Mts, Devonian, methyl-dibenzothiophene ratio

Problematyka poziomu dojrzałości skał osadowych paleozoiku i mezozoiku Gór Świętokrzyskich była tematem kilku doniesień naukowych, wykorzystujących różne metody analityczne. Do najważniejszych należy zaliczyć pracę Belki (1990). Autor ten wykonywał swoje badania na podstawie analizy zabarwienia konodontów (CAI), pochodzących z utworów paleozoiku (głównie dewonu) i mezozoiku. Oznaczenia izotopowe tlenu ( $\delta^{18}\text{O}$ ) w dolomitach środkowego i górnego dewonu oraz przeliczenie uzyskanych wartości na paleotemperatury prowadził Migaszewski (1990) oraz Migaszewski i in. (1995). Z kolei wyniki badań zabarwienia akritarchów (wg skali TAI) pochodzących ze skał kambryjskich opublikował Szczepaniak (1997). Wstępne wyniki badań biomarkerów, przeprowadzone za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), przedstawiono w pracy Marynowskiego (1997), natomiast najnowsze dane dotyczące wartości paleotemperatur, na podstawie analizy minerałów ilastych, pomiarów refleksyjności wityrynytu i biomarkerów przedstawili Devleeschouwer i in. (1999), Marynowski (1998) oraz Marynowski & Czechowski (1999). Niniejszy artykuł jest prezentacją głównych wyników sześcioletnich badań nad poziomem przeobrażenia termicznego materii organicznej, pochodzącej ze skał dewonu Gór Świętokrzyskich.

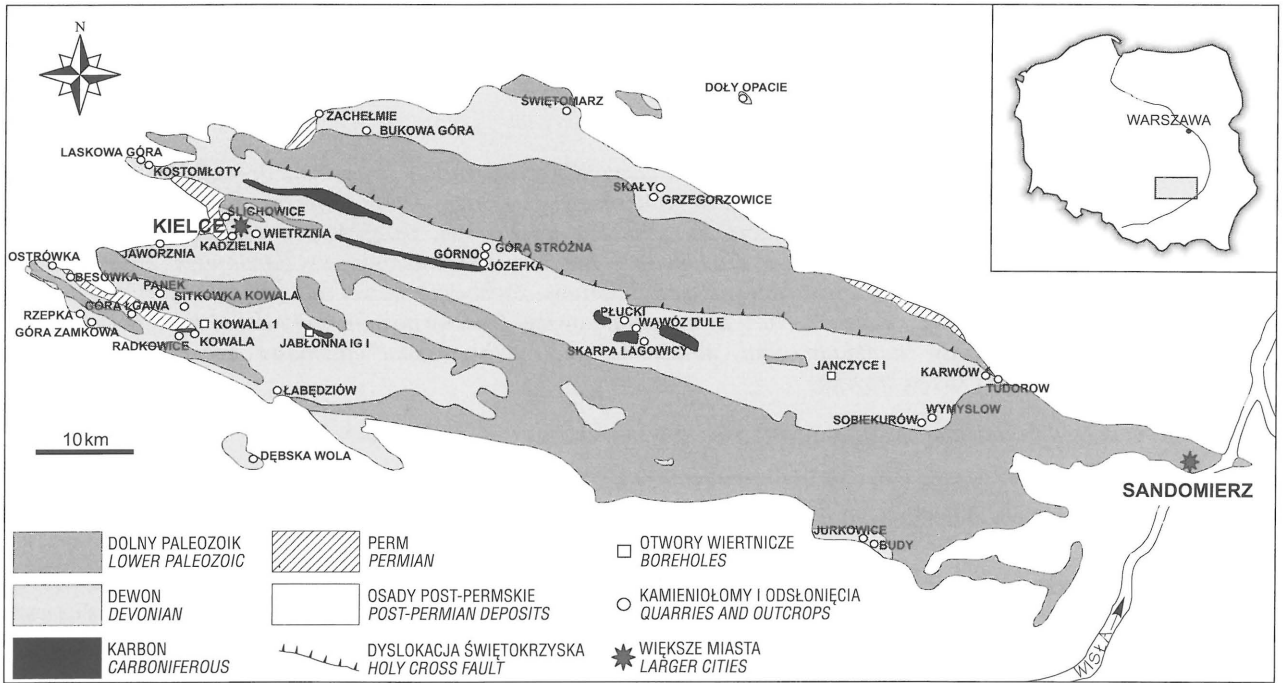
### Materiał badawczy

W trakcie wykonywania badań pobrano kilkaset próbek z 40 punktów (6 — region łysogórski, 34 — region kielecki), z czego 13 stanowiły czynne kamieniołomy, 3 — otwory wiertnicze (Kowala 1, Janczyce I i Jabłonna IG I), 15 — nieczynne kamieniołomy, a 9 — naturalne odsłoneńcia skał dewońskich (ryc. 1). Łącznie obliczono 50 wskaźników biomarkerowych, których definicje w większości zaczerpnięto z literatury, za wyjątkiem kilku, nowo opracowanych i częściowo już opublikowanych (Marynowski, 1998, Marynowski & Czechowski, 1999). W niniejszym artykule, z uwagi na ramy edytorskie czasopisma, pominięto większość obliczonych i stabelaryzowanych parametrów biomarkerowych, koncentrując się wyłącznie na graficznej interpretacji uzyskanych wyników i wnioskach. Interpretację poziomu przeobrażenia termicznego skał dewonu Gór Świętokrzyskich oparto na badaniach refleksyjności wityrynytu oraz na podstawie analizy biomarkerów frakcji alifatycznej i aromatycznej bituminów przeprowadzonej metodą GC-MS (warunki analizy jak w pracy Marynowski & Czechowski, 1999).

### Omówienie wyników

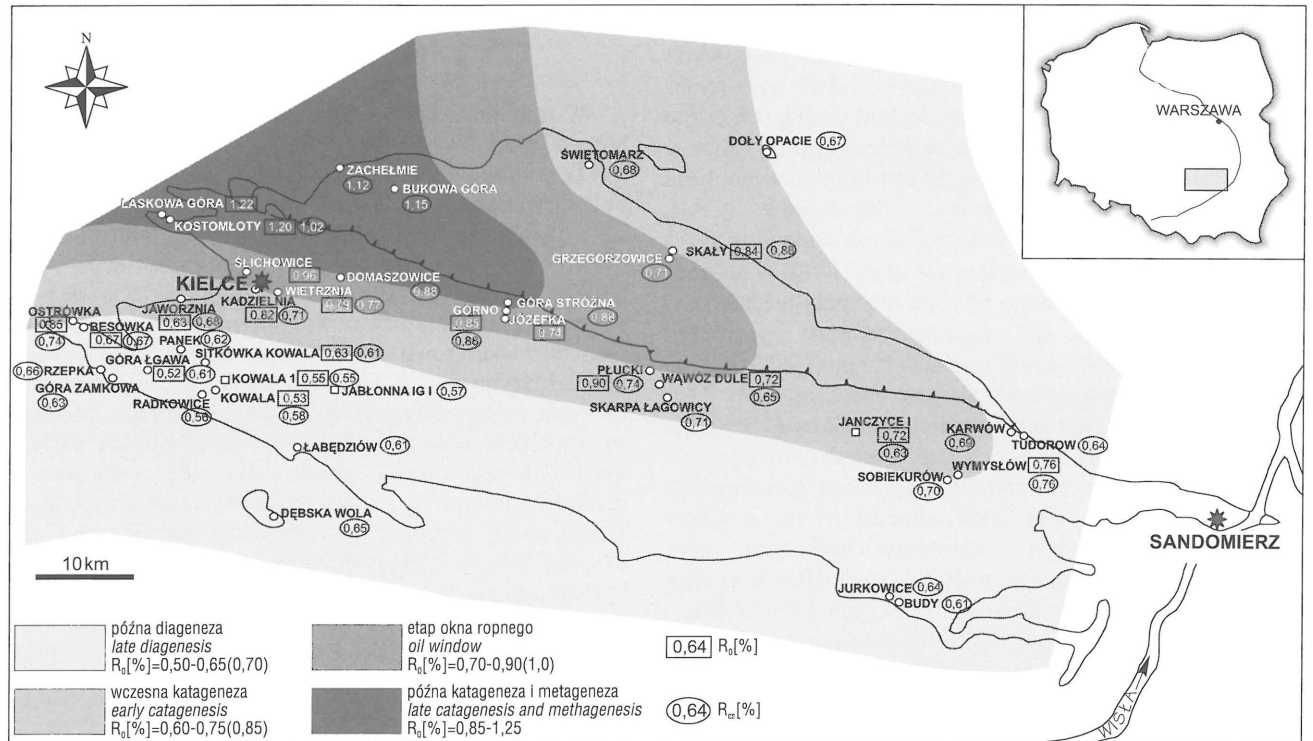
Analiza biomarkerów jest obecnie jedną z najbardziej dokładnych metod określania poziomu dojrzałości termicznej materii organicznej. Jest ona, obok analizy refleksyjności wityrynytu, metody Rock Eval, TAI (*Thermal Alteration Index*) czy CAI (*Colour Alteration Index*) najczęściej stosowanym sposobem oznaczania stopnia doj-

\*Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 42-200 Sosnowiec, e mail: MARYNOWS@ultra.cto.us.edu.pl



Ryc. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek na tle uproszczonej mapy geologicznej rejonu Gór Świętokrzyskich bez utworów czwartorzędowych (na podstawie Szulczewskiego, 1996)

Fig. 1. Simplified geological map showing sampling localities in the Holy Cross Mts without Quaternary deposits (based on Szulczewski, 1996)



Ryc. 2. Schemat poziomu dojrzałości materii organicznej w skałach dewonu Gór Świętokrzyskich. Pozostałe objaśnienia patrz ryc. 1

Fig. 2. Maturity distribution pattern of organic matter in Devonian rocks of the Holy Cross Mts. Remaining descriptions see fig. 1

załości kerogenu, np. w analizie basenów sedymentacyjnych, a w niektórych przypadkach jedyną użyteczną metodą (Waples & Machihara, 1991; Peters & Moldowan, 1993; Radke, 1987; Radke, 1988; Leythaeuser i in., 1988; Tissot & Welte 1984; Hunt, 1995). W pracy

posłużono się głównie analizą biomarkerów wykonaną metodą GC-MS, a uzyskane wyniki skorelowano z pomierzonymi wartościami refleksyjności witrynytu.

Na ryc. 2 przedstawiono interpretację rozkładu dojrzałości termicznej dla rozpatrywanego obszaru badań.

Przy poszczególnych punktach poboru próbek zaznaczono zmierzone wartości refleksyjności wityrynytu  $R_0$ (%) (ramka prostokątna) oraz przeliczone wartości refleksyjności wityrynytu  $R_{cs}$ (%) (ramka owalna), według wzoru:

$$R_{cs}(\%) = 0,073MDR + 0,51 \text{ (Radke \& Willsch 1994) [1]}$$

gdzie:

MDR — jest parametrem biomarkerowym wyrażonym jako iloraz z 4-metylodibenzotiofenu do 1-metylodibenzotiofenu (Radke i in., 1986).

Wskaźnik metyldibenzotiofenowy (MDR) był w ostatnich latach wielokrotnie stosowany jako główny parametr dojrzałości materii organicznej (Chakhmakhchev & Suzuki, 1995; Chakhmakhchev i in., 1997; Schou & Myhr,

1988; Radke, 1988; Yawanarajah & Kruge, 1994). Wymieniony wskaźnik jest obecnie jednym z podstawowych parametrów określających poziom przeobrażenia termicznego kerogenu, z możliwością przeliczenia jego wartości na teoretyczną wartość refleksyjności wityrynytu (Radke & Willsch 1994). W niniejszym opracowaniu MDR został wybrany i omówiony w celu pokazania generalnego trendu występującego w analizie biomarkerów dla materii organicznej ze skał dewonu Gór Świętokrzyskich.

O ile poszczególne parametry biomarkerowe zostały obliczone dla większości, lub — jak w przypadku MDR — dla wszystkich analizowanych próbek, o tyle refleksyjność wityrynytu pomierzona tylko dla 19 punktów ze względu na nieobecność ziaren wityrynytu w pozostałych badanych próbkach. Z kolei brak wyliczonej wartości  $R_{cs}$ (%) dla Laskowej Góry i Śluchowic jest spowodowany zbyt wysokimi wartościami parametru MDR, które podstawione do wzoru 1, dają znacznie zawyżone wartości. Zastosowanie wzoru 1 dla przeliczenia wskaźnika MDR na refleksyjność wityrynytu sprawdza się dla próbek o wartościach MDR  $\leq 10$  (w obrębie stadium późnej diagenety i katagenety).

Wartości  $R_{cs}$ (%) są na ogół zgodne z wartościami pomiarów refleksyjności wityrynytu (ryc. 2), a nieliczne występujące tu rozbieżności wynikać mogą z małej ilości ziaren wityrynytu w niektórych próbkach (interpretację wyników  $R_0$  przeprowadzono na podstawie sporządzonych reflektogramów — Marynowski, 1998). Na ryc. 3 przedstawiono zmiany dystrybucji metyldibenzotiofenów zachodzące wraz ze wzrostem przeobrażenia termicznego materii organicznej dla czterech wybranych punktów z Gór Świętokrzyskich.

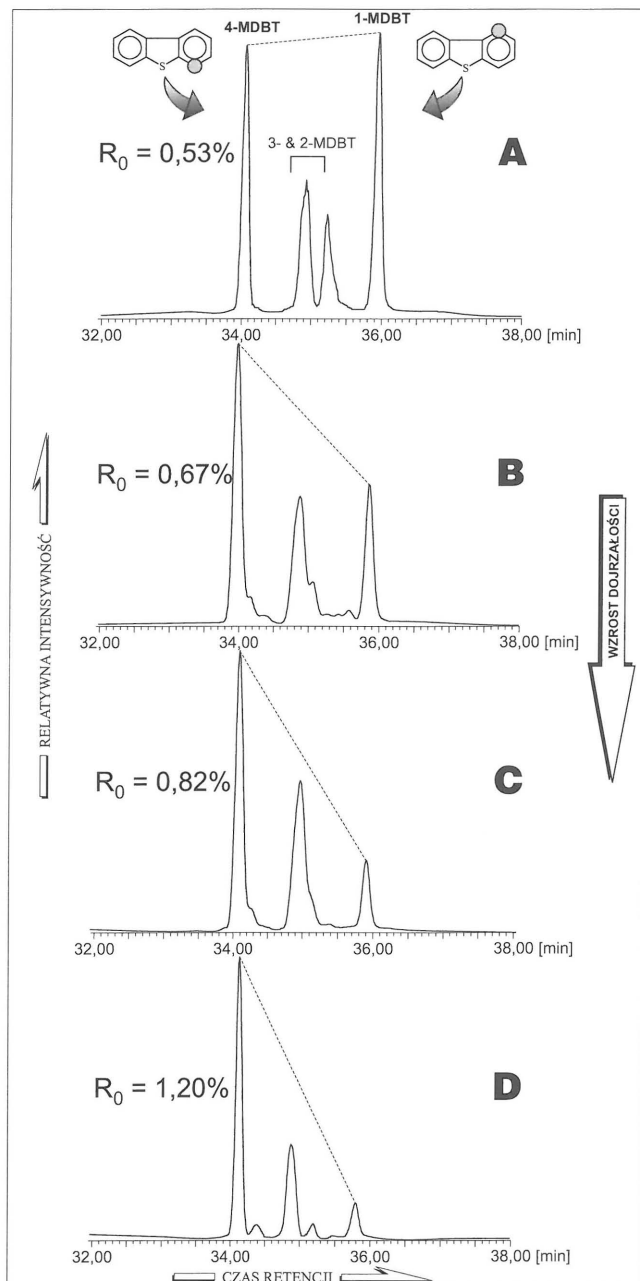
### Interpretacja danych

W świetle przeprowadzonych badań oraz na podstawie danych literaturowych, postulowane są dwa główne, niezależne od siebie czynniki, odpowiedzialne za obecny obraz poziomu przeobrażenia termicznego materii organicznej występującej w skałach dewonu Gór Świętokrzyskich (ryc. 2): miąższość pokładu skał podewońskich oraz anomalia termiczna związane z waryscyjskim cyklem diastroficznym wzmiankowane w pracach Bełki (1990) i Narkiewicza (1999).

**Miąższość nadkładu skał podewońskich.** Wartości omawianych wskaźników dla punktów ze wschodniej części strefy łysogórskiej (Doły Opacie) i południowej części strefy kieleckiej odpowiadają wartościom  $R_0$ (%) = 0,50–0,65(0,70) (strefa późnej diagenety — przedział temperatur ok. 40–70°C). Przyjmując miąższość utworów mezozoicznych na 4000 m w części zachodniej i 2500 m w części centralnej Gór Świętokrzyskich (Głazek & Kutek 1976), obliczone paleotemperature dla utworów dewońskich, przy gradiencie 33°C/km, powinny być wyższe i wynosić 60–100°C dla centralnej części i 100–150°C dla zachodniej części Gór Świętokrzyskich (patrz Belka, 1990). Uzyskany z analizy biomarkerów zakres temperatur 40–70°C wskazuje na:

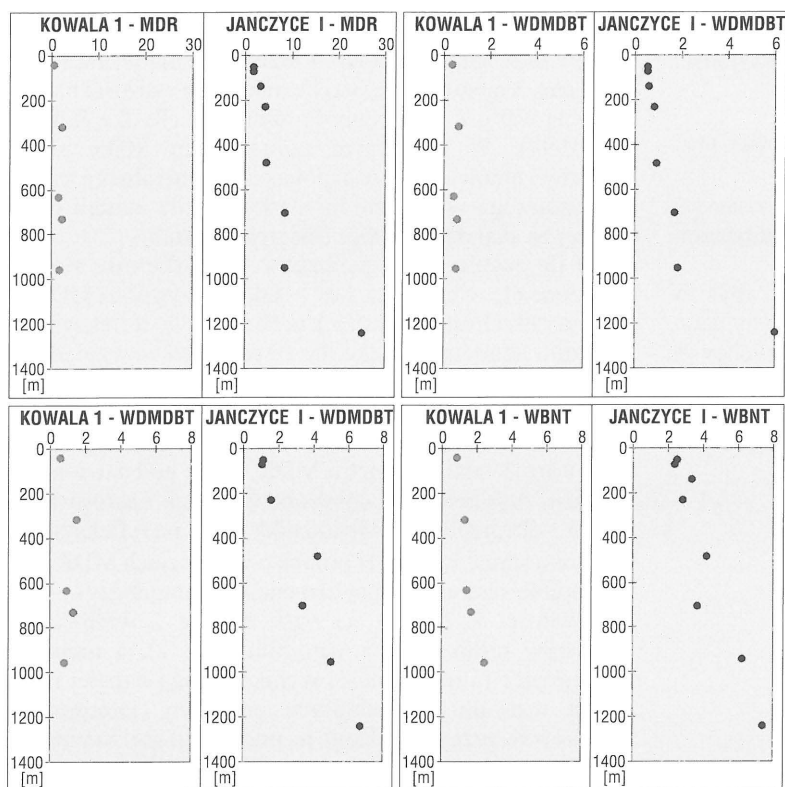
— niższy od średniego, stopień paleogeotermiczny dla mezozoiku Gór Świętokrzyskich (10–15°C/km wg Belki, 1990, nieco niższy od notowanego współcześnie — 15–20°C/km wg Jurkiewicz & Szczerba 1976), lub

— mniejszą niż dotychczas opisywana, miąższość zerodowanych utworów mezozoicznych, przykrywających obecnie odsłonięty trzon paleozoiczny Gór Świętokrzyskich.



**Ryc. 3.** Dystrybucja metyldibenzotiofenów (m/z 198) dla czterech punktów rejonu Gór Świętokrzyskich: A — Kowala, B — Besówka, C — Wietrzna, D — Kostomłoty

**Fig. 3.** Distribution of methyl dibenzothiophenes (m/z 198) for four sections from the Holy Cross Mts



Ryc. 4. Graficzny obraz wartości oznaczeń wybranych wskaźników z grupy tiofenów dla otworów Janczyce I i Kowala 1, obrazujący przyrost poziomu dojrzałości termicznej kerogenu wraz z głębokością. MDR — wskaźnik metyldibenzotiofenu, WDMDBT — wskaźnik dimetyldibenzotiofenu, WTMDBT — wskaźnik trimetyldibenzotiofenu, WBNT — wskaźnik benzo-naftotiofenu. Na osi odciętych naniesiono obliczone wartości wskaźników biomarkerowych, na osi rzędnych głębokość w metrach (wg Marynowskiego, 1998)

Fig. 4. Graphs of selected ratios from thiophene group for boreholes Janczyce I and Kowala 1, showing an increase of thermal maturity with depth. MDR — methylidibenzothiophene ratio, WDMDBT — dimethylidibenzothiophene ratio, WTMDBT — trimethylidibenzothiophene ratio, WBNT — benzonaphthothiophene ratio. Calculated values of biomarker ratios are marked on the x-axis, depth in meters on the y-axis (based on Marynowski, 1998)

Ponadto należy też pamiętać o miąższości utworów karbońskich, które według maksymalnych szacunków określa się na dochodzące nawet do 1000 m (Żakowa & Migaszewski 1995).

Różnice poziomu przeobrażenia termicznego kerogenu zaobserwowano dla odsłoneń umiejscowionych w niewielkiej od siebie odległości, o odmiennej pozycji stratygraficznej (np. Jurkowie > Budy, Wymysłów > Sobiekurow, Karwów > Tudorów, Radkowie > kmł. Kowala, Rzepka > Góra Zamkowa). Różnice te, na ogół nieznaczne, wynikają z typowej sekwencji stratygraficznej, w której materia organiczna ze skał starszych charakteryzuje się wyższym poziomem dojrzałości termicznej. Trudny do oszacowania jest obecnie wpływ miąższości nadkładu na skały dewońskie zachodniej i północno zachodniej części Gór Świętokrzyskich. Wpływ ten jest zapewne większy od zanotowanego dla części południowej i wschodniej co wiąże się ze wzrostem miąższości utworów mezozoicznych – Głazek & Kutek, 1976); ze względu na współwystępowanie anomalii termicznej jest on w dużej mierze zatarty.

**Anomalia termiczna związana z waryscyjskim cyklem diastroficznym.** Obszar położony w zasięgu oddziaływa-

nia anomalii paleotermicznej i obejmujący swym zasięgiem dużą część strefy łysogórskiej oraz prawie połowę obszaru strefy kieleckiej, może być ściśle związany z dyslokacją świętokrzyską, przede wszystkim z jej północno-zachodnią częścią (ryc. 2).

Jak wiadomo, głębokie rozłamy tektoniczne (takie jak dyslokacja świętokrzyska — patrz Guterch i in., 1976) mogą powodować konwekcyjne przenikanie strumienia ciepłego, prowadzące do powstania anomalii termicznej (Jurkiewicz & Szczerba, 1976). Jej oddziaływanie stopniowo wygasa w kierunku wschodnim, osiągając minimum na poziomie wsi Tudorów (ryc. 2).

Wzrost dojrzałości termicznej kerogenu wraz z głębokością rozpatrzono na przykładzie otworów: Kowala 1 i Janczyce I. Charakterystyczną jej cechą są różnice w tempie zmian poziomu dojrzałości materii organicznej, stwierdzone na podstawie obliczonych wartości wskaźników pochodzących z frakcji aromatycznej, następujące wraz z głębokością w obu omawianych otworach (ryc. 4). Szybsze tempo wzrostu poziomu dojrzałości materii organicznej dla otworu Janczyce I (położonego bliżej dyslokacji świętokrzyskiej) w stosunku do otworu Kowala 1 (położonego dalej), jest prawdopodobnie związane z oddziaływaniem anomalii paleotermicznej. Badania przeprowadzone dla dwóch otworów wiertniczych zlokalizowanych w Górach Świętokrzyskich wydają się potwierdzać powyższe przypuszczenia. W otworze Janczyce I zanotowano gwałtowny wzrost wartości wskaźników biomarkerowych (wzrost dojrzałości) wraz z głębokością (ryc. 4). Dla przykładu: wartość  $R_{cs}$  (%) dla próbek z poziomu dąbrowskiego (dln eifel) otworu Kowala 1 (gł. 955,5 m) wynosi 0,64%, podczas gdy dla otworu Janczyce I (gł. 1239,3 m) powyżej 1,50%. Obecność waryscyjskiej anomalii termicznej została potwierdzona dzięki badaniom minerałów ilastych (Devleeschouwer i in., 1999).

Schemat rozkładu paleotemperatur dla utworów dewonu Gór Świętokrzyskich (ryc. 2) jest interpretacją danych analizy GC-MS, odmienną od schematu zaproponowanego przez Belkę (1990), a opartego na analizie CAI. Kluczowymi elementami, wpływającymi na różnice interpretacyjne sytuacji paleotermicznej dewonu Gór Świętokrzyskich są wyniki badań przeprowadzonych dla następujących punktów: Sobiekurow, Świętomarz, Domaśzowice, Śluchowice, Janczyce I, wykonanych metodami CAI (Belka 1990) i GC-MS oraz Wymysłów, Doły Opacie, Zachełmie, Bukowa Góra, Grzegorzowice, Skały, otwór Kowala 1, zrealizowanych w niniejszej pracy za pomocą metody GC-MS i oceny refleksyjności wityritu.

Dużo niższy stopień dojrzałości termicznej od proponowanego przez Belkę (1990) zanotowano dla odsłoneń w Sobiekurowie (ryc. 2). Analiza dojrzałości próbek z kamieniołomu w Wymysławie, oddalonego o ok. 3 km od odsłoneń w Sobiekurowie, potwierdza relatywnie niski (zwłaszcza w stosunku do wyników CAI) stopień przeobrażenia termicznego kerogenu z tego rejonu Gór Świętokrzyskich. Również znacznie niższe przedziały



paleotemperatur zanotowano dla odsłonięcia warstw świętomarskich w skarpie rzeki Psarki w Świętomarzu, co w omawianym przypadku może wiązać się z litologią skał otaczających (silikoklastyki) wpływającą na spowolnienie procesów konwersji termicznej węglowodorów. Jeśliby tak było, to etapy późnej katagenezy i metagenezy oraz okna roponośnego przesuną się bardziej na północny-wschód w stosunku do obrazu przedstawionego na ryc. 2. Dla dokładniejszej charakterystyki stopnia dojrzałości termicznej w strefie łysogórskiej, oprócz odsłonięcia w Świętomarzu przeprowadzono badania GC-MS dla innych odsłoneń skał dewońskich (Doły Opacie, Skała, Grzegorzowice, Zachełmie, Bukowa Góra), z których na podstawie interpretacji wyników uzyskano ogólny obraz przedstawiony na ryc. 2.

Z kolei w przypadku kamieniołomu Śluchowice wynik pomiaru CAI = 1,5 (Belka, 1990) wydaje się być zaniżony w świetle wyników uzyskanych za pomocą analizy GC-MS oraz pomiarów  $R_o$ , wykonanych dla frańskiego łupku ze Ślichowic. Wycieki ropne notowane w kamieniołomie w okresie jego eksploatacji wskazują raczej na główne stadium generacji węglowodorów, a nie — jak zakłada Belka (1990) — stadium późnej diagenety i wczesnej katagenezy.

### Wnioski

Na obecny obraz poziomu przeobrażenia termicznego materii organicznej ze skał dewonu Gór Świętokrzyskich nałożyły się co najmniej dwa niezależne czynniki, a mianowicie: miąższość nadkładu skał postdewońskich oraz wpływ waryscyjskiej anomalii termicznej. Dojrzałość kerogenu ze skał dewonu Gór Świętokrzyskich wzrasta stopniowo w kierunku NNW i układa się w przybliżeniu symetrycznie do dyslokacji świętokrzyskiej (ryc. 2). Stopień przeobrażenia termicznego wzrasta gwałtowniej wraz z głębokością w otworze Janczyce I, położonym blisko dyslokacji świętokrzyskiej (ok. 8 km) niż odpowiednio w oddalonym od niej otworze Kowala 1 (ok. 30 km).

Uzyskany na podstawie wyników pomiarów stężeń biomarkerów i pomiarów refleksyjności wityryny obraz rozkładu paleotemperatur dla materii organicznej ze skał dewonu Gór Świętokrzyskich (ryc. 2) różni się od poglądów prezentowanych przez Belkę (1990). Odmierna interpretacja autora niniejszego artykułu opiera się na wynikach stężeń biomarkerów uzyskanych dla punktów ze strefy łysogórskiej Gór Świętokrzyskich oraz różnice wyników pomiarów dla kilku punktów ze strefy kieleckiej.

### Literatura

- BELKA Z. 1990 — Thermal Maturation and Burial History from Conodont Colour Alteration Data. Holy Cross Mountains, Poland. Courier Forschung — Inst. Senckenberg, 118: 241–251.
- CHAKHMAKHCHEV A. & SUZUKI N. 1995 — Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleum from the Buzuluk depression, Russia. *Organic Geochem.*, 23: 617–625.
- CHAKHMAKHCHEV A., SUZUKI M. & TAKAYAMA K. 1997 — Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments. *Organic Geochem.*, 26: 483–490.
- DEVLEESCHOUWER X., BERTRAND M. & MARYNOWSKI L. (w druku) — Contribution to the diagenetic studies of the Devonian in the Holy Cross Mountains (Poland): Clay mineralogy results. *Geol. Magazine*.
- GLĄZEK J. & KUTEK J. 1976 — Powaryscyjski rozwój geotektoniczny obszaru świętokrzyskiego — Przew. 48 Zjazdu Pol. Tow. Geol., Wyd. Geol.: 14–51.
- GUTERCH A., KOWALSKI T.J., MATERZOK R., PAJCHEL J. & PERCHUĆ E. 1976 — O głębokiej strukturze skorupy ziemskiej w rejonie Gór Świętokrzyskich. Przew. 48 Zjazdu Pol. Tow. Geol., Wyd. Geol.: 52–58.
- HUNT J.M. 1996 — *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Company, New York: 743.
- JURKIEWICZ H. & SZCZERBA A. 1976 — Wyniki badań termicznych centralnej części Niecki Miechowskiej i przyległego obszaru Gór Świętokrzyskich. *Biul. Inst. Geol.*, 296: 129–161.
- LEYTHAEUSER D., RADKE M., WILLSCH H. 1988 — Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae field area, North Sea. II: Molecular composition of alkylated naphthalenes, phenanthrenes, benzo- and dibenzothiophenes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 2879–2891.
- MARYNOWSKI L. 1997 — Stopień dojrzałości materii organicznej ze skał węglanowych dewonu Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 45: 899–904.
- MARYNOWSKI L. 1998 — Stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej ze skał dewonu Gór Świętokrzyskich. Analiza biomarkerów metodą GC-MS. Pr. doktorska, Uniwersytet Śląski: 169.
- MARYNOWSKI L. & CZECHOWSKI F. 1999 — Terfenyle — nowa grupa biomarkerów występująca w osadach paleozoiku Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 47: 87–92.
- MIGASZEWSKI Z. 1990 — Synsedymentacyjne utwory hydrotermalne dewonu środkowego i górnego Gór Świętokrzyskich. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 79: 1–55.
- MIGASZEWSKI Z., HAŁAS S. & DURAKIEWICZ T. 1995 — Paleotemperatury minerałów węglanowych i barytów na przykładzie Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 43: 1011–1016.
- NARKIEWICZ M. 1991 — Procesy Dolomitizacji Mezogenetycznej na Przykładzie Żywetu i Franu Gór Świętokrzyskich. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 82: 5–54.
- PETERS K. E. & MOLDOWAN J. M. 1993 — *The Biomarker Guide*. Prentice Hall — New Jersey: 363.
- RADKE M. 1987 — Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. *Advanc. Petrol. Geochem.*, 2: 141–207.
- RADKE M. 1988 — Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5: 224–236.
- RADKE M. & WILLSCH H. 1994 — Extractable alkylated dibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: Relationship of yields to petroleum formation and expulsion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 5223–5244.
- RADKE M., WELTE D. H. & WILLSCH H. 1986 — Maturity Parameters Based on Aromatic Hydrocarbons: Influence of the Organic Matter Type. *Organic Geochem.*, 10: 51–63.
- SCHOU L. & MYHR M.B. 1988 — Sulfur aromatic compounds as maturity parameters. *Advances in Organic Geochemistry 1987* (Mattavelli & Novelli eds.), 13: 61–66.
- SZCZEPANIK Z. 1997 — Preliminary results in thermal alteration investigations of the Cambrian acritarchs in the Holy Cross Mts. *Geol. Quart.*, 41: 257–264.
- SZULCZEWSKI M. 1996 — Outline of the Holy Cross Mountains geology [W:] Szulcowski M. & Skompski S. eds. — Sixth European Conodont Symposium, ECOS VI: 5–12.
- TISSOT B. & WELTE D. H. 1984 — *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, New York: 699.
- WAPLES D.W. & MACHIHARA T. 1991 — Biomarkers for Geologists — A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. American Association of Petroleum Geologists Methods in Exploration, 9: 1–91.
- YAWANARAJAH S.R. & KRUGE M.A. 1994 — Lacustrine shales and oil shales from Stellarton Basin, Nova Scotia, Canada: organofacies variations and use of polyaromatic hydrocarbons as maturity indicators. *Organic Geochem.*, 21: 153–170.
- ŻAKOWA H. & MIGASZEWSKI Z. 1995 — Lithostratigraphy and sedimentologic paleogeographic development. Góry Świętokrzyskie Mts. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 148: 109–115.