

## Łupki antrakozjowe niecki śródsudeckiej w świetle wskaźników geochemii organicznej – wstępne wyniki analizy bituminów

Jolanta Dąbek-Głowacka<sup>1,2</sup>, Patrycja Wójcik-Tabol<sup>2</sup>, Grzegorz J. Nowak<sup>3</sup>,  
Małgorzata Wendorff-Belon<sup>4</sup>, Leszek Marynowski<sup>5</sup>



J. Dąbek-Głowacka P. Wójcik-Tabol G.J. Nowak M. Wendorff-Belon L. Marynowski

**The Anthracosia Shales from the Intra-Sudetic Basin in the light of organic geochemistry proxies – preliminary results of bitumen study.** *Prz. Geol.*, 71: 269–273; doi: 10.7306/2023.23

*Abstract.* The lacustrine Anthracosia Shales of the Intra-Sudetic Basin are sediments that have become the subject of interest due to their dark colour, indicating an increased content of dispersed organic matter. The published data concern the characteristics of macerals, vitrinite reflectance, the results of Rock-Eval pyrolysis and the results of palynological tests. The above studies were supplemented with the current analysis of the extracted bitumens. The results of the distribution of *n*-alkanes in the Anthracosia Shales corresponds with the results of macerals and palynology. The dominance of short-chain homologues indicates the microbial-algal origin of the organic matter. Some contribution of terrestrial organic matter is not excluded. Three lithofacies intervals differing geochemically have been distinguished: I – dark grey calcareous claystones rich in aliphatic compounds of microbial and algal origin; II – grey mudstones with siderites containing a lower amount of aliphatic compounds in favour of polar and aromatic compounds; III – weakly calcareous mudstones and sandstones, poor in terrestrial organic matter. The distribution of *n*-alkanes, phenanthrene and methylphenanthrenes (CPI, MPI, MPR, PPI) shown that the maturity of the organic substance is within the oil window. This is further supported by the Rock-Eval data and vitrinite reflectance values.

**Keywords:** Anthracosia Shales, *n*-alkanes, organic matter maturity

Facje czarnych łupków występują z zapisie kopalnym już od archaiku (np. Rouxel i in., 2005). Ze względu na zwiększoną zawartość substancji organicznej skały te stanowią materiał interesujący pod względem naukowym, ponieważ niosą informacje dotyczące paleośrodowiska (np. Wójcik-Tabol i in., 2022), a jako skały macierzyste węglowodorów są obiektem pożądanym w aspekcie gospodarczo-ekonomicznym (Golonka i in., 2006; Karnkowski i in., 2010; Sachsenhofer i in., 2018).

Czarne łupki jeziorne często są skałami źródłowymi ogromnych złóż ropy naftowej (Liu i in., 2017; Goodarzi i in., 2019). W Europie środkowej liczne horyzonty osadów jeziornych, m.in. łupki antrakozjowe w niecce śródsudeckiej, występują w karbońsko-permskich sukcesjach osadowych (Mastalerz, Nehyba, 1997; Martinek i in., 2006; Lojka i in., 2010; Stárková i in., 2015).

Sudety nie są uważane za region perspektywiczny pod względem występowania złóż węglowodorów, toteż publikacje dotyczące petrografii organicznej tego obszaru są nieliczne (Nowak, 1998, 2007). Zależność cech mace-ralów z łupków antrakozjowych od palinofacji i wyniki ich pirolizy *Rock-Eval* w kontekście potencjału generacyjnego węglowodorów opisali Nowak i in. (2022). Do szczegółowej analizy substancji organicznej (pod względem jej pochodzenia, środowiska depozycji oraz dojrzałości i potencjału generacyjnego) często wykorzystuje się biomarkery, czyli tak zwane skamieniałości molekularne. Takim badaniem poddano próbki skał z odsłoneń w Sudetach (Yawanarajah i in., 1993).

W niniejszej pracy zawarto charakterystykę molekularną materii organicznej ekstrahowanej z łupków antrakozjowych niecki śródsudeckiej oraz próbę określenia stopnia

<sup>1</sup> Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych, Uniwersytet Jagielloński, ul. Profesora S. Łojasiewicza 11, 30–348 Kraków; jolanta.dabek@doctoral.uj.edu.pl; ORCID ID: 0000-0002-5158-9092

<sup>2</sup> Wydział Geografii i Geologii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 3a, 30–387 Kraków; p.wojcik-tabol@uj.edu.pl; ORCID ID: 0000-0001-5655-1619

<sup>3</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Dolnośląski we Wrocławiu, al. Jaworowa 19, 53–122 Wrocław; gnow@pgi.gov.pl; ORCID ID: 0000-0003-2228-5361

<sup>4</sup> Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Lubicz 25a, 31–503 Kraków, wendorff-belon@inig.pl; ORCID ID: 0000-0002-6136-6941

<sup>5</sup> Wydział Nauk Przyrodniczych, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41–200 Sosnowiec, leszek.marynowski@us.edu.pl; ORCID ID: 0000-0002-9044-4398

jej dojrzałości termicznej. Wyniki badań porównano z rezultatami prac Yawanarajaha i in. (1993) oraz Nowaka i in. (2022).

## OBSZAR BADAŃ

Badaniom poddano facje jeziorne lądowej sukcesji wulkaniczno-osadowej pogranicza karbonu i permu niecki śródsudeckiej, zwane łupkami antrakozjowymi (Awdankiewicz i in., 2003; Bossowski, Ihnatowicz, 2006). Niecka śródsudecka jest strukturą synklinalną o przebiegu NW-SE. Odwiercono w niej otwór Rybnica Leśna PIG 1, w którego profilu rozpoznano skały karbonu, permu, triasu i górnej kredy (Nemec i in., 1982).

Tradycyjnie wyodrębnia się dwa poziomy łupków antrakozjowych: dolny i górny. Ich wiek wciąż jest przedmiotem dyskusji – są zaliczane do najwyższego pensylvanianu lub też najniższego autunu. Łupki antrakozjowe występują lokalnie w soczewach o zmiennej miąższości. Są wykształcone jako szare, laminowane łupki ilaste, mułowce i piaskowce (Bossowski, Ihnatowicz, 1994). Stwierdzono w nich również cienkie warstwy węgla oraz wkładki wapieni bitumicznych.

Poziom dolnych łupków antrakozjowych, należących do formacji z Ludwikowic, nawiercono otworem Rybnica Leśna PIG 1 w północno-wschodnim skrzydle synklinorium śródsudeckiej. Warstwa łupków o miąższości 61,50 m występuje tam w interwale 95,00–156,50 m. Nad nią zalegają zlepiające kwarcowe formacji z Krajanowa.

Ze względu na litologię i charakterystykę geochemiczną profil łupków antrakozjowych podzielono na trzy interwały (Wójcik-Tabol i in., 2021). Dolny interwał (ok. 10 m) stanowią drobnoziarniste piaskowce przeławiczone cienkimi warstwami mułowców. Środkowy interwał (ok. 20 m) obejmuje wapniste iłowce bogate w materię organiczną. Występują w nim także liczne przewarstwienia syderytów. W górnym interwale (ok. 30 m) wydzielono słabo wapniste mułowce i piaskowce (Wójcik-Tabol i in., 2021).

## METODYKA

Z rdzenia wiertniczego otworu Rybnica Leśna PIG 1 pobrano do badań 23 próbki łupków antrakozjowych. Materiał ten oczyszczono, wysuszono, zmielono i określono w nim zawartość całkowitą węgla organicznego *TOC* (*Total Organic Carbon*). W celu uzupełnienia danych publikowanych wcześniej przez Nowaka i in. (2022) zlecono wykonanie pirolizy *Rock-Eval 5* próbek tych skał. Analizę tę wykonano w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym (PIG-PIB), korzystając z aparatu *Rock-Eval 6*.

Ekstrakcję bituminów z 15 próbek przeprowadzono w ekstraktorze *Dionex ASE 350*, używając mieszaniny dichlometanu (DCM) i metanolu (MeOH) 1:1 v:v. Rozdziału na frakcje: apolarną, aromatyczną i polarną, dokonano w kolumnie chromatograficznej wypełnionej aktywowanym tlenkiem glinu z zastosowaniem *n*-pentanu, *n*-pentanu/DCM (7:3 v:v) i DCM/MeOH (1:1 v:v). Chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC-MS) przeprowadzono w laboratorium Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu. Zastosowano takie same warunki analizy GC-MS jak opisane w pracy Wójcik-Tabol i in. (2021).

Na podstawie stosunku udziału *n*-alkanów nieparzystowęgłowych do parzystowęgłowych obliczono indeks *CPI*

(*Carbon Preference Index*; Bray, Evans, 1961), korzystając ze wzoru:

$$CPI = \frac{2 \times (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29})}{[nC_{22} + 2 \times (nC_{24} + nC_{26} + nC_{28}) + nC_{30}]}$$
 [1]

We frakcji aromatycznej oznaczono zawartość fenantrenu (*P*) i metylofenantrenów (*MP*). Na podstawie proporcji udziału izomerów metylofenantrenów oraz fenantrenu obliczono wskaźniki dojrzałości substancji organicznej: *MPI* (*Methylphenantrene Index*; Radke, Welte, 1983), *PP1* (*Phenanthrene Parameter*) oraz *MPR* (*Methylphenanthrene Ratio*; Alexander i in., 1986; Szczerba, Rospondek, 2010):

$$MPI = 1,5 \times \frac{(2 - MP + 3 - MP)}{(P + 1 - MP + 9 - MP)}$$
 [2]

$$PP1 = \frac{1 - MP}{(2 - MP + 3 - MP)}$$
 [3]

$$MPR = \frac{2 - MP}{1 - MP}$$
 [4]

Stopień dojrzałości termicznej substancji organicznej jest oceniany na podstawie dystrybucji *n*-alkanów z wykorzystaniem wskaźnika *CPI* oraz dystrybucji fenantrenu i metylofenantrenów (wskaźniki *MPI*, *MPR*, *PP1*). Interpretacja wartości tych wskaźników wynika z założenia, że 1-MP jest izomerem mniej stabilnym termicznie, w przeciwieństwie do izomerów 2- i 3-MP.

## WYNIKI

W profilu łupków antrakozjowych z wiercenia Rybnica Leśna PIG 1 wyraźnie zaznacza się interwał wapnistych iłowców bogatych w *TOC* (145,5–141,9 m; próbki RL34 do RL28), powyżej którego występuje malejący trend procentowej zawartości *TOC*. Zawartość całkowitego węgla organicznego *TOC* w analizowanych próbkach skał waha się od 0,2 do 2,14% wag. (tab. 1). Wraz ze wzrostem głębokości poboru próbek zwiększa się wydajność ekstrakcji (mg EOM/g próbki × 100%). Największą wydajnością ekstrakcji cechowały się próbki RL28 i RL29 (0,154 i 0,150% wag.; tab. 1). W profilu łupków wydzielono trzy interwały charakteryzujące się odmienną wydajnością ekstrakcji oraz procentowym udziałem frakcji apolarnej względem aromatycznej i polarnej (ryc. 1):

- I interwał (RL31–RL28; 143,9–141,9 m) – relatywnie wysoka wydajność ekstrakcji i duża zawartość frakcji apolarnej w stosunku do małej zawartości frakcji aromatycznej i polarnej;
- II interwał (RL27–RL23; 140,3–134,6 m) – niższa wydajność ekstrakcji, mniejsza zawartość frakcji apolarnej wobec znacznie większego udziału frakcji polarnej i aromatycznej;
- III interwał (RL22–RL14; 132,7–108,3 m) – niska wydajność ekstrakcji, ilość ekstraktu niewystarczająca do przeprowadzenia rozdziału na frakcje.

W próbkach RL31–RL28 rozkład *n*-alkanów jest trimodalny – maksima przypadają na *n*-C<sub>19</sub>, *n*-C<sub>22</sub> oraz *n*-C<sub>25</sub> (ryc. 1). W próbkach RL27–RL23 udział frakcji aromatycznej przeważa nad udziałem frakcji apolarnej, nie stwierdzono natomiast trendu konsekwentnego stratygraficznie,

**Tab. 1.** Cechy litologiczne i parametry dojrzałości termicznej dolnych łupków antrakozjowych formacji z Ludwikowic  
**Table 1.** Lithological features and parameters of thermal maturity of the Lower Anthracosia Shales of the Ludwikowice Formation

| Nr próbki<br>Sample | Głębokość<br>Depth<br>[m] | Litologia / Lithology  | TOC<br>[% wag.,<br>wt.%] | T <sub>max</sub><br>[°C] | R <sub>w</sub><br>[%] | Wydajność ekstrakcji<br>[% wag.,<br>wt.%] | Zawartości frakcji [%] |                         |                  | Parametry dojrzałości termicznej<br>Thermal maturity parameters |     |       |       |       |       |  |
|---------------------|---------------------------|--|--------------------------|--------------------------|-----------------------|---|------------------------|-------------------------|------------------|---|-----|-------|-------|-------|-------|--|
|                     |                           |  |                          |                          |                       |   | Apolarna<br>Apolar     | Aromatyczna<br>Aromatic | Polarna<br>Polar | CPI   | MPI | PPI   | MPR   |       |       |  |
| RL12                | 106                       | drobnoziarnisty piaskowiec<br><i>fine-grained sandstone</i>                                  | 0,26                     |                          |                       |   |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |
| RL13                | 108,3                     | mułowiec / mudstone  | 0,8                      |                          |                       |   |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |
| RL14                | 108,35                    | mułowiec / mudstone  | 1,07*                    | 445*                     | 0,53*                 | 0,003                                     |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |
| RL16                | 113,2                     | mułowiec / mudstone  | 0,48*                    |                          | 0,57*                 | 0,002                                     |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |
| RL17                | 119,5                     | mułowiec / mudstone  | 0,18*                    |                          | 0,59*                 | 0,005                                     |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |
| RL18                | 121,9                     | drobnoziarnisty piaskowiec<br><i>fine-grained sandstone</i>                                  | 0,2                      |                          | 0,6*                  | 0,003                                     |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |
| RL19                | 125,5                     | drobnoziarnisty piaskowiec<br><i>fine-grained sandstone</i>                                  | 0,24                     |                          | 0,62*                 | 0,003                                     |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |
| RL21                | 130                       | mułowiec / mudstone  | 1,04                     | 445                      |                       |   |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |
| RL22                | 132,7                     | mułowiec / mudstone  | 1,16*                    | 445*                     | 0,67*                 | 0,006                                     |                        |                         |                  |   |     | 1,006 | 0,618 | 0,316 | 1,685 |  |
| RL23                | 134,6                     | mułowiec / mudstone  | 1,1*                     | 444*                     | 0,73*                 | 0,037                                     | 6,96                   | 13,38                   | 55,34            |   |     | 0,998 | 0,574 | 0,306 | 1,694 |  |
| RL24                | 137,7                     | iłowiec / claystone  | 0,99*                    | 447*                     | 0,62*                 | 0,037                                     | 8,65                   | 13,51                   | 54,46            |   |     | 1,035 | 0,595 | 0,340 | 1,616 |  |
| RL25                | 138,7                     | iłowiec / claystone  | 0,89                     | 450                      | 0,62*                 | 0,031                                     | 7,94                   | 16,28                   | 53,75            |   |     | 1,013 | 0,540 | 0,357 | 1,534 |  |
| RL26                | 140,25                    | iłowiec z przewarstwieniami<br>mułowców<br><i>claystone with mudstone<br/>intercalations</i> | 1*                       | 446*                     | 0,62*                 | 0,033                                     | 3,93                   | 10,97                   | 52,24            |   |     | 1,019 | 0,555 | 0,306 | 1,721 |  |
| RL27                | 140,3                     | iłowiec / claystone  | 0,91                     | 446                      | 0,62*                 | 0,043                                     | 11,56                  | 14,56                   | 45,71            |   |     | 1,022 | 0,554 | 0,459 | 1,249 |  |
| RL28                | 141,9                     | iłowiec / claystone  | 2,5*                     | 449*                     | 0,63*                 | 0,154                                     | 26,52                  | 7,62                    | 19,6             |   |     | 1,049 | 0,594 | 0,618 | 0,881 |  |
| RL29                | 142,85                    | iłowiec / claystone  | 0,52*                    | 446*                     | 0,64*                 | 0,150                                     | 28,04                  | 8,09                    | 18,45            |   |     | 1,048 | 0,471 | 0,680 | 0,792 |  |
| RL30                | 143                       | iłowiec / claystone  | 2,14                     | 447                      | 0,61*                 | 0,093                                     | 32,6                   | 6,75                    | 31,27            |   |     | 1,061 | 0,577 | 0,617 | 0,874 |  |
| RL31                | 143,9                     | iłowiec / claystone  | 2,1*                     | 447*                     | 0,58*                 | 0,115                                     | 21,43                  | 14,04                   | 26,69            |   |     | 1,057 | 0,452 | 0,858 | 0,653 |  |
| RL32                | 144,2                     | iłowiec / claystone  | 2,3*                     | 444*                     |                       |   |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |
| RL34                | 145,5                     | iłowiec / claystone  | 1,46                     | 446                      |                       |   |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |
| RL35                | 146,7                     | mułowiec / mudstone  | 0,29                     |                          |                       |   |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |
| RL36                | 150,6                     | mułowiec / mudstone  | 0,21*                    |                          |                       |   |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |
| RL37                | 154,8                     | drobnoziarnisty piaskowiec<br><i>fine-grained sandstone</i>                                  | 0,05*                    |                          |                       |   |                        |                         |                  |   |     |       |       |       |       |  |

\*dane Nowaka i in., 2022 / data from Nowak et al., 2022

np. stałego spadku udziału frakcji aromatycznej w górę profilu. Zidentyfikowane *n*-alkany zawierają od *n*-C<sub>13</sub> do *n*-C<sub>33</sub> atomów węgla. W próbce RL27 rozkład *n*-alkanów jest bimodalny. Wyraźnie przeważają homologi krótkołańcuchowe – najwięcej jest *n*-C<sub>15</sub>. W czasie retencji maleje zawartość wyższych homologów, jednak zaznacza się większa ilość *n*-C<sub>25</sub>.

Próbki RL26, RL25 i RL23 mają monomodalny rozkład *n*-alkanów – najwięcej jest *n*-C<sub>16</sub>. Zawartość wyższych homologów maleje stopniowo, przy czym na wykresie zaznacza się nieznaczne zwiększenie ilości *n*-C<sub>25</sub> (ryc. 1). Monomodalny rozkład *n*-alkanów charakteryzują także próbki RL24 i RL22. Maksimum przypada na *n*-C<sub>17</sub>, zawartość wyższych homologów maleje stopniowo (ryc. 1).

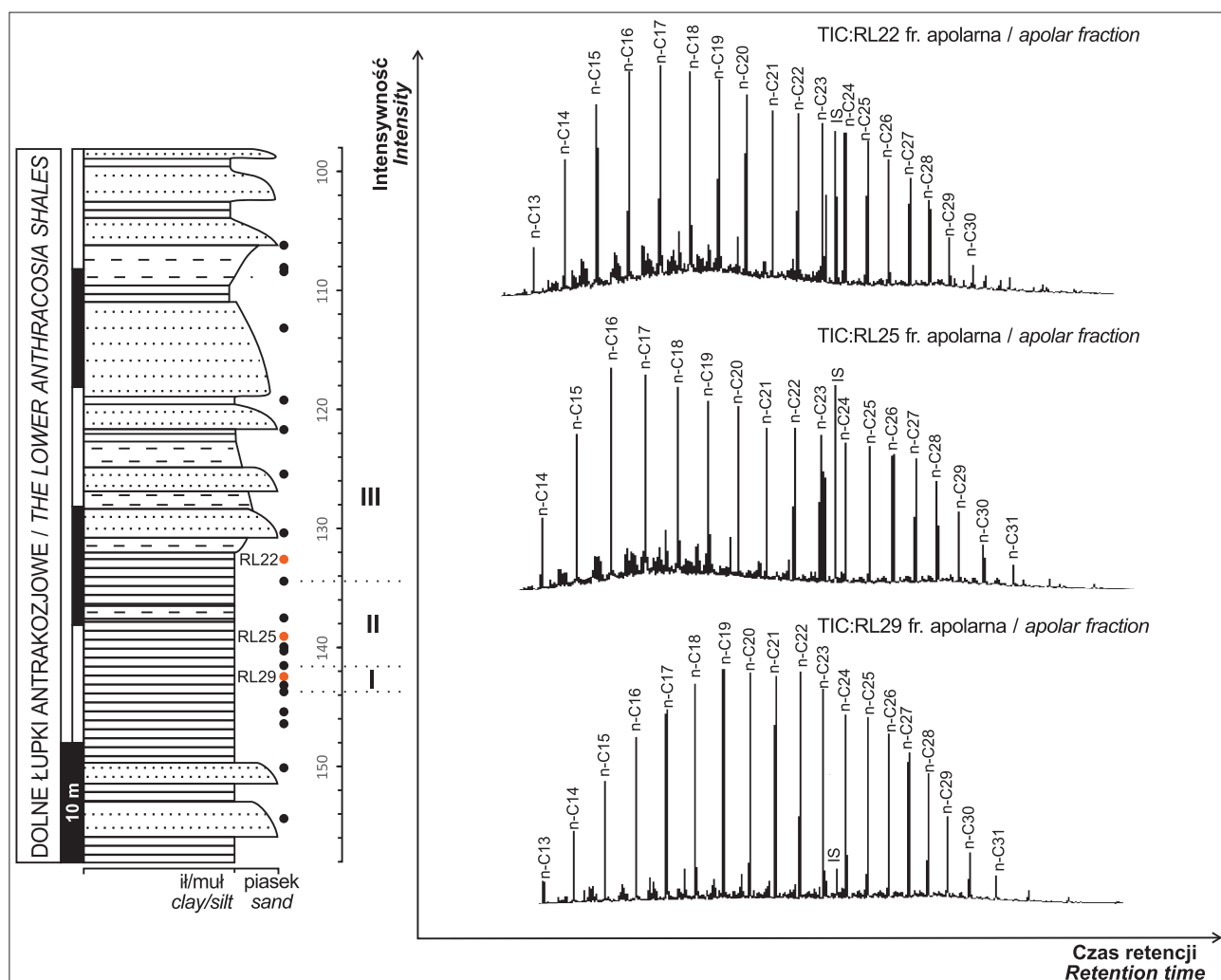
W próbkach RL31–RL28 nieznacznie dominują homologi nieparzystowęglowe. W górnej części profilu różnica ta zanika. Wartości indeksu CPI nieznacznie maleją w górę profilu (tab. 1), np. *CPI* próbki RL31 wyniosło 1,06, a próbki RL23 – 1,00. Biomarkery pristan i fitan oznaczono tylko w próbce RL25 (ich stosunek wynosi 1,04). W pozostałych próbkach nie zaobserwowano tych związków. Wartości wskaźników dojrzałości substancji organicznej – *MPI* oraz

*MPR* – zwiększają się w górę profilu. Natomiast trend wartości *PP1* jest odwrotny – maleją one w górę profilu (tab. 1).

## INTERPRETACJA WYNIKÓW

Zawartość *TOC* oznaczona w próbkach łupków antrakozjowych z profilu wiercenia Rybnica Leśna PIG 1 zmienia się wraz z głębokością poboru próbek. Zróżnicowanie to odzwierciedla zmienne dostawy detrytusku oraz zróżnicowanie warunków redoks w zbiorniku. Podobne wyniki badań opublikował Nowak i in. (2022).

Homologi krótkołańcuchowe (*n*-C<sub>14</sub>–*n*-C<sub>26</sub>) są charakterystyczne dla sinic, bakterii oraz alg planktonicznych i bentonicznych (np. Peters, Cassa, 1994), dlatego dominacja *n*-alkanów krótkołańcuchowych, jaką wykryto w łupkach antrakozjowych, wskazuje na mikrobialno-algowe pochodzenie zawartej w nich substancji organicznej. W składzie tej substancji nie wyklucza się też udziału komponentu lądowego, którego obecność jest sugerowana przez długołańcuchowe homologi *n*-alkanów oraz zmienny udział frakcji polarnej. Jednak nie stwierdzono, by w badanej materii organicznej dominowały długołańcuchowe homo-



**Ryc. 1.** Profil dolnych łupków antrakozjowych formacji z Ludwikowice z lokalizacją poboru próbek oraz chromatogramy całkowitego prądu jonowego (TIC – Total Ion Chromatogram) frakcji apolarnych w próbkach RL22, RL25 i RL29: I, II i III – interwały profilu wyznaczone na podstawie wydajności ekstrakcji i proporcji frakcji aromatycznych do apolarnych; IS – standard wewnętrzny (deuterowany *n*-C<sub>24</sub>)

**Fig. 1.** The Lower Anthracosia Shale profile of the Ludwikowice Formation with the sample locations combined with the total ion current (TIC) chromatograms of the apolar fractions in samples RL22, RL25 and RL29: I, II and III – intervals distinguished on the basis of the extraction efficiency and the ratio of aromatic to apolar fractions; IS – internal standard (deuterated *n*-C<sub>24</sub>)



logi nieparzystowęglowe ( $n-C_{27}$ ,  $n-C_{29}$ ,  $n-C_{31}$ ), które są charakterystyczne dla wyższych roślin.

Podział profilu łupków antrakozjowych na interwały o odmiennej wydajności ekstrakcji i zawartości w tych skałach frakcji apolarnej pokrywa się z ich zróżnicowaniem litofacjalnym:

- I interwał – ciemnoszare, wapniste ilowce, bogate w związki alifatyczne pochodzenia mikrobialno-algowego, deponowane w warunkach beztlenowych, o czym świadczą obecność framboidów pirytowych oraz podwyższona zawartość Mo;
- II interwał – szare mułowce z syderytami, zawierające mniej związków alifatycznych niż polarnych i aromatycznych (łądowych), deponowane w warunkach słabo redukcyjnych do natlenionych;
- III interwał – słabo wapniste mułowce i piaskowce, ubogie w materię organiczną, która jest głównie pochodzenia lądowego.

Opisane litofacje odpowiadają asocjacji organicznym wyróżnionym na podstawie składu macerałowego i palinofacji (Nowak i in., 2022) – litofacje z interwałów I i III – asocjacji bitumicznej i humusowej, a litofacja z interwału II – asocjacji pośredniej.

Porównując rozkład  $n$ -alkanów w dolnych łupkach antrakozjowych z profilu otworu Rybnica Leśna PIG 1 z ich rozkładem w górnych łupkach antrakozjowych (Yawanarajah i in., 1993) można stwierdzić, że są one podobne. Wnioskowanie, że podczas obu epizodów formowania facji czarnych łupków jeziornych źródło substancji organicznej oraz warunki depozycji były zbliżone wydaje się zatem uprawnione.

Wartości wskaźnika  $CPI$  analizowanych próbek skał są zbliżone do jedności (tab. 1), co wskazuje, że zawarta w nich substancja organiczna jest dojrzała. Taki stopień dojrzałości potwierdzają również wartości  $T_{max}$ , które średnio wynoszą  $\sim 445^{\circ}C$  (Peters, Cassa, 1994). Dystrybucja  $n$ -alkanów w dużym stopniu zależy od źródła substancji organicznej, dlatego  $CPI$  jako wskaźnik dojrzałości wymaga potwierdzenia przez inne wskaźniki.

Wyliczone, molekularne parametry maturacji ( $MPI$ ,  $MPR$  i  $PP1$ ) wskazują, że materia organiczna w łupkach dolnej części profilu (RL31–RL28; 143,9–141,9 m) jest mniej dojrzała termicznie. Do głębokości 132,7 m dojrzałość materii organicznej wzrasta w górę profilu, co może być jednak związane z cechami facjalnymi, nie zaś z rzeczywistą różnicą termicznego przeobrażenia skał. Na głębokości 143,9–134,6 m wzrost dojrzałości jest zgodny z trendem wyznaczonym przez wartości refleksyjności witrynytu (0,58–0,73%), prezentowane przez Nowaka i in. (2022). Wskaźniki dojrzałości substancji organicznej wskazują na osiągnięcie zakresu okna roponośnego.

Składamy podziękowania dr hab. Katarzynie Jarmołowicz-Szulc oraz anonimowemu Recenzentowi za cenne uwagi. Badania wykonano przy wsparciu finansowym Priorytetowego Obszaru Badawczego Antropocen w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości na Uniwersytecie Jagiellońskim.

## LITERATURA

ALEXANDER R., STRACHAN M.G., KAGI R.I., VAN BRONSWIJK W. 1986 – Heating rate effects on aromatic maturity indicators. *Organic Geochem.*, 10: 997–1003.  
 AWDANKIEWICZ M., KUROWSKI L., MASTALERZ K., RACZYŃSKI P. 2003 – The Intra-Sudetic Basin – a record of sedimentary and volcanic processes in late- to post-orogenic tectonic setting. *Geolines*, 16: 165–183.

BOSSOWSKI A., IHNATOWICZ A. 1994 – Palaeogeography of the uppermost Carboniferous and lowermost Permian deposits in the NE part of the Intra-Sudetic Depression. *Geol. Quart.*, 38: 709–726.  
 BOSSOWSKI A., IHNATOWICZ A. 2006 – Atlas geologiczny Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego 1 : 100 000. Państw. Inst. Geol.  
 BRAY E.E., EVANS E.D. 1961 – Distribution of  $n$ -paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 22: 2–15.  
 GOODARZI F., GENTZIS T., SANEI H., PEDERSEN P.K. 2019 – Elemental composition and organic petrology of a Lower Carboniferous-age fresh water oil shale in Nova Scotia, Canada. *ACS Omega*, 4: 20773–20786.  
 GOLONKA J., PICHA F.J. (red.) 2006 – The Carpathians and Their Foreland: Geology and Hydrocarbon Resources, AAPG Memoir 84.  
 KARNKOWSKI P., PIKULSKI L., WOLNOWSKI T. 2010 – Petroleum geology of the Polish part of the Baltic region – an overview. *Geol. Quart.*, 54: 143–158.  
 LIU B., BECHTEL A., SACHSENHOFER R.F., GROSS D., GRATZER R., CHEN X. 2017 – Depositional environment of oil shale within the second member of Permian Lucaogou Formation in the Santanghu Basin, North west China. *Intern. J. Coal Geol.*, 175: 10–25.  
 LOJKA R., SYKOROVÁ I., LAURIN J., MATYSOVÁ P., MATYSGRYGAR T. 2010 – Lacustrine couplet-lamination: evidence for Late Pennsylvanian seasonality in central equatorial Pangaea (Stephanian B, Mšec Member, Central and Western Bohemian basins). *Bull. Geosci.*, 85: 709–734.  
 MARTINEK K., BLECHA M., DANÍK V., FRANČŮ J., HLADÍKOVÁ J., JOHNOVÁ R., ULIÈNÝ D. 2006 – Record of palaeoenvironmental changes in Lower Permian organic-rich lacustrine succession: Integrated sedimentological and geochemical study of the Rudník member, Krkonoše Piedmont Basin, Czech Republic. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 230: 85–128.  
 MASTALERZ K., NEHYBA S. 1997 – Comparison of Rotliegende lacustrine depositional sequences from the Intrasudetic, Northsudetic and Boskovice basins (Central Europe). *Geol. Sudet.*, 30: 21–58.  
 NEMEC W., POREBSKI S., TEISSEYRE A.K. 1982 – Explanatory notes to the lithotectonic molasse profile of the Intra-Sudetic Basin, Polish Part. *Veröffentlichungen des Zentral instituts für Physik der Erde, Akademie der Wissenschaften der DDR*, 66: 267–278.  
 NOWAK G.J. 1998 – Microscopic identification and classification of organic matter of the Upper Carboniferous Anthracosia Shales, Intra-Sudetic Depression, southwestern Poland. *Geol. Quart.*, 42: 41–58.  
 NOWAK G.J. 2007 – Comparative studies of organic matter petrography of the late palaeozoic black shales from Southwestern Poland. *Intern. J. Coal Geol.*, 71: 568–585.  
 NOWAK G.J., GÓRECKA-NOWAK A., KARZC P. 2022 – Characteristics of dispersed organic matter of the black Anthracosia Shales (Southwest Poland) in petrographic, palynologic and geochemical studies. *Geol. Quart.*, 66: 36.  
 PETERS K.E., CASSA M.R. 1994 – Applied source rock geochemistry. [W:] Magoon L.B., Dow W.G. (red.), *The Petroleum System: from Source to Trap*. Amer. Assoc. Petrol. Geologists Memoir, 60: 93–120.  
 RADKE M., WELTE D.H. 1983 – The Methylphenanthrene Index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. [W:] Bjoroy M. (red.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*: 504–512.  
 ROUXEL O.J., BEKKER A., EDWARDS K.J. 2005 – Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state. *Science*, 307 (5712): 1088–1091.  
 SACHSENHOFER R.F., POPOV S.V., CORIC S., MAYER J., MISCH D., MORTON M.T., PUPP M., RAUBALL J., TARI G. 2018 – Paratethyan petroleum source rocks: an overview. *J. Petrol. Geol.*, 41: 219–245.  
 STÁRKOVÁ M., MARTINEK K., MIKULÁŠ R., ROSENAU N. 2015 – Types of soft-sediment deformation structures in a lacustrine Plouznice member (Stephanian, Gzhelian, Pennsylvanian, Bohemian Massif), their timing, and possible trigger mechanism. *Intern. J. Earth Sci.*, 104: 1277–1298.  
 SZCZERBA M., ROSPONDEK M.J. 2010 – Controls on distributions of methylphenanthrenes in sedimentary rock extracts: critical evaluation of existing geochemical data from molecular modelling. *Organic Geochem.*, 41: 1297–1311.  
 WÓJCIK-TABOL P., DĄBEK J., NOWAK G.J. 2021 – Wstępna charakterystyka mineralogiczna czarnych łupków antrakozjowych z obszaru synklinorium śródsudeckiego. *Prz. Geol.*, 69: 389–392.  
 WÓJCIK-TABOL P., WENDORFF-BELON M., KOSAKOWSKI P., ZAKRZEWSKI A., MARYNOWSKI L. 2022 – Palaeoenvironment, organic matter maturity and the hydrocarbon potential of Menilite shales (Silesian Unit, Polish Outer Carpathians) – Organic and inorganic geochemical proxies. *Marine and Petrol. Geol.*, 142: 105767.  
 YAWANARAJAH S.R., KRUGE M.A., MASTALERZ M., ŚLIWINSKI W. 1993 – Organic geochemistry of Permian organic-rich sediments from the Sudetes area, SW Poland. *Organic Geochem.*, 20: 267–281.

Praca wpłynęła do redakcji 4.05.2023 r.  
 Akceptowano do druku 29.05.2023 r.