

WSTĘPNA OCENA MACIERZYSTOŚCI WYBRANYCH UTWORÓW PALEOZOIKU GÓR ŚWIĘTOKRZYSKICH

The preliminary assessment of the selected Paleozoic deposits of the Holy Cross Mountains

Jan MALEC¹, Dariusz WIĘCŁAW² & Stanisława ZBROJA¹

¹*Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Świętokrzyski; ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce;
e-mail: jan.malec@pgi.gov.pl, stanislawa.zbroja@pgi.gov.pl*

²*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska;
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: wieclaw@agh.edu.pl*

Treść: Na podstawie wyników badań pirolitycznych Rock-Eval 47 próbek skalnych określono wstępną charakterystykę macierzystości wybranych serii litostratigraficznych paleozoiku Gór Świętokrzyskich. Badaniami objęto skały wieku kambryjskiego, ordowickiego, sylurskiego, karbońskiego i permianego charakteryzujące się ciemną barwą. Utwory kambru i ordowiku w regionie łysogórskim charakteryzują się bardzo słabymi parametrami macierzystości. W sylurze najbogatsze w materię organiczną są iłowce landoweru warstw bardziańskich (średnio 3% wag. TOC), w karbonie – iłowce wizenu i turneju formacji z Zareb (przeciętnie 2.8% wag. TOC), a w górnym permie – wapień cechsztyński (średnio 1.6% wag. TOC). W utworach dolnego paleozoiku jest obecna materia organiczna pochodzenia morskiego (kerogen II typu). Dominuje ona również w utworach górnego paleozoiku. Lokalne wtrącenia lądowego kerogenu III typu stwierdza się w karbońskiej formacji z Zareb. Utwory kambru i ordowiku w rejonie łysogórskim są przejrzałe. Stopień przeobrażenia badanych utworów syluru, karbonu i permu odpowiada początkowej i środkowej fazie „okna ropnego”. Obszarem perspektywnym dla poszukiwań węglowodorów jest NW obrzeżenie Gór Świętokrzyskich, gdzie bogate w materię organiczną paleozoiczne kompleksy litologiczne występują pod osadami pokrywy mezozoicznej.

Słowa kluczowe: Góry Świętokrzyskie, paleozoik, potencjał węglowodorowy, Rock-Eval

Abstract: The hydrocarbon potential of selected Paleozoic lithostratigraphic complexes of the Holy Cross Mountains was determined based on the results of Rock-Eval pyrolysis of 47 samples. For investigations only rocks in dark colours from Cambrian, Ordovician, Silurian, Carboniferous and Permian strata were selected. The Cambrian and Ordovician strata from the Łysogóry Region have poor source-rock parameters. Among the Silurian strata, the claystones of the Bardo Beds (ca. 3 wt. % TOC) are the richest in total organic carbon (TOC). The claystones of the Zareby Formation (Carboniferous – Visian and Tournaisian) have mean TOC content ca. 2.8 wt. % and the Zechstein Limestone (Permian) ca. 1.6 wt. % TOC. In the Early Paleozoic strata marine kerogen (Type-II) is present. It dominates also in the Upper Paleozoic strata. Local inputs of the terrigenous Type-III kerogen were confirmed in the Zareby Formation (Carboniferous). The Cambrian and Ordovician strata in the Łysogóry region are overmature. Maturity of the investigated Silurian, Carboniferous and Permian strata corresponds with the initial and middle phases of the “oil window”. The NW margin of the Holy Cross Mountains, where the Paleozoic complexes rich in the organic matter are covered by the Mesozoic complex, is perspective area for hydrocarbon exploration.

Key words: Holy Cross Mountains, Paleozoic, hydrocarbon potential, Rock-Eval

WSTĘP

W utworach paleozoiku Gór Świętokrzyskich od dawna notowano liczne przejawy obecności substancji bitumicznych w postaci wycieków ropy, grudek asfaltytów, ropy naftowej uwieżonej w żyłach kalcytowych, skorupkach ramienionogów i inkluzjach, bitumicznego zapachu skał oraz obecności metanu (Czarnecki 1930, Czermiński 1960, Jurkiewicz & Żakowa 1961). Rejestrowano je w zróżnicowanych litologicznie osadach obejmujących łupki ilaste, ilasto-margliste, ilasto-krzemionkowe, wapienie, dolomity i margle. Badania utworów paleozoicznych pod kątem zawartości materii organicznej i możliwości generowania przez nią bituminów prowadzono w szczątkowym zakresie już ponad 40 lat temu. Z profilu kambru badano łupki z pogranicza kambru środkowego i górnego (furongu) z regionu łysogórskiego (Krajno, Góry Pieprzowe), w których nie stwierdzono związków bitumicznych (Taszek 1959). Ten sam autor komunikował o obecności niewielkiej ilości substancji bitumicznej w łupkach graptolitowych ordowiku (karadok) z rejonu Zbrzy. W dolnym paleozoiku utworami najbogatszymi w substancję organiczną okazały się łupki graptolitowe syluru (Tomczyk 1956, Taszek 1959, Deczkowski & Tomczyk 1969). O obecności związków bitumicznych w skałach najniższego syluru-landoweru donosił Tomczyk (1956, dane niepublikowane) w trakcie badań wykonywanych w południowo-zachodniej części Gór Świętokrzyskich. Według tego badacza: „po raz pierwszy zawartość bituminów w łupkach sylurskich została zaobserwowana w Zbrzy w czasie przeprowadzonych tam prac sztykowskich w grudniu 1953 r. Przypadkowo wrzucone łupki graptolitowe dolnego valentu przez robotników do ogniska paliły się dość dobrze”. Objawy ropy naftowej stwierdzono także w osadach syluru w rejonie położonym bezpośrednio na południe od Gór Świętokrzyskich, na obszarze niecki Nidy (Jurkiewicz 1970, 1975).

Najwyższe zawartości substancji organicznej i bituminów obserwowano w utworach węglanowych górnego dewonu z regionu kieleckiego, głównie z obszaru położonego w obrębie synklinorium kielecko-łagowskiego (Czarnecki 1930, 1932, 1933, 1948, Samsonowicz 1934, Taszek 1959, 1962, Czermiński 1960, Jurkiewicz & Żakowa 1961, 1965, Jurkiewicz 1971, Malec 1980, Joachimski *et al.* 2001). W regionie łysogórskim, obecność ropy naftowej stwierdził Czarnecki (1950, dane niepublikowane) w skorupkach ramienionogów występujących w wapieniach marglistych żywetu z dolnej części warstw nieczulickich. Zawartość bituminów była określana również w utworach karbonu z rejonu Górna, gdzie w skałach wizenu zanotowano nieznaczną ich ilość (Taszek 1959). W profilach wiertniczych z rejonu Ćmińska, Kajetanowa, Tułlina i Występy poszukiwano bituminów w skałach wieku permskiego. Stwierdzono w ich obrębie wapienie bitumiczne, cienkie wkładki łupków bitumicznych oraz obecność metanu (Taszek 1959, Jurkiewicz & Żakowa 1961).

Pomimo znanych od dawna wystąpień bituminów w skałach paleozoiku Gór Świętokrzyskich jedynie dla łupków bitumicznych famenu z okolic Łagowa w latach 60. wykonane zostały analizy zawartości węgla organicznego i bituminów (Taszek 1962). Dopiero od niedawna prowadzone są badania w zakresie dojrzałości termicznej materii organicznej, jej ilości i typu genetycznego, głównie w skałach dewonu świętokrzyskiego (Bełka 1990, Marynowski 1997, 1999, Marynowski & Czechowski 1999, Marynowski *et al.* 2000, 2002, Malec 2002, Narkiewicz 2002, Szczepanik 2002, 2007, Narkiewicz & Malec 2005, Poprawa

& Żywiecki 2005, Poprawa *et al.* 2005). Wykazały one, że w górnym dewonie najbogatsze w substancję organiczną są osady famenu reprezentowane przez fację marglisto-wapienną (Joachimski *et al.* 2001, Malec *et al.* 2007, Marynowski & Filipiak, 2007).

Celem niniejszej pracy było przedstawienie wstępnej charakterystyki geochemicznej potencjalnych skał macierzystych wybranych poziomów litostratygraficznych paleozoiku Gór Świętokrzyskich. Badano wydzielenia wieku kambryjskiego, ordowickiego, sylurskiego, karbońskiego i permiego charakteryzujące się ciemną barwą.

LITOFACJALNA CHARAKTERYSTYKA POTENCJALNYCH SKAŁ MACIERZYSTYCH

W profilu paleozoiku Gór Świętokrzyskich, oprócz szeroko omawianych w cytowanej powyżej literaturze utworów dewońskich (np. Bełka 1990, Marynowski 1997, 1999, Marynowski & Czechowski 1999, Marynowski *et al.* 2000, 2002, Malec 2002, Narkiewicz & Malec 2005, Poprawa *et al.* 2005), stwierdzono kilka kompleksów litofacjalnych o potencjalnie podwyższonych zawartościach materii organicznej. W kambrze za potencjalnie zasobne w materię organiczną uważano ciemne iłowce formacji łupków z Gór Pieprzowych z pogranicza kambru środkowego i górnego (furgonu) oraz czarne iłowce warstw łysogórskich z pogranicza kambru i ordowiku. W profilu ordowiku do skał o potencjalnie podwyższonych parametrach macierzystości zaliczano ciemnoszare i czarne skały ilaste formacji iłowca z Jeleniowa należące do karadoku. W sylurze skały znane z wysokiej zawartości materii organicznej występują w landwerze, gdzie reprezentowane są przez warstwy bardziańskie i warstwy ciekockie. Karbon świętokrzyski zawiera skały potencjalnie macierzyste dla węglowodorów w obrębie formacji z Zaręb (turnej, wizen). W profilu permu do skał macierzystych należy wapień cechsztyński Ca1, dolomit główny i dolomit płytowy (Malec *et al.* 2007, Klimuszko, informacja ustna).

Kambr

Formacja łupków z Gór Pieprzowych

Osady tej formacji występują w stratotypowym profilu w rejonie Sandomierza w Górach Pieprzowych oraz wzdłuż południowych stoków antykliny łysogórskiej. Wykształcone są w postaci iłowców i mułowców o ciemnoszarych i czarnych barwach z udziałem nielicznych cienkoławicowych piaskowców kwarcowych (Orłowski 1975, Kowalczewski *et al.* 2006). Sedymentacja osadów odbywała się w zbiorniku głębokomorskim (Malec 2007a). Zasięg stratygraficzny jednostki obejmuje środkową część kambru środkowego po środkową część kambru górnego (furgonu), a jej miąższość szacowana jest na 400–1000 m (Kowalczewski *et al.* 2006).

Warstwy łysogórskie

Utwory tego poziomu litostratygraficznego są rozprzestrzenione wzdłuż północnych stoków antykliny łysogórskiej, od okolic Wiśniówki na zachodzie po rejon Opatowa na wschodzie, gdzie rozpoznane zostały głównie w profilach otworów wiertniczych.

Reprezentowane są one przez ciemnoszare i czarne mułowce i iłowce z cienkimi wkładkami piaskowców kwarcowych w dolnej części oraz soczewkami lub kongrecjami węglanowymi w partii stropowej (Tomczykowa 1968). Sedymentacja osadów przebiegała w zbiorniku głębokomorskim (Malec 2007b). Utwory te, o miąższości do około 150 m, występują na pograniczu kambru górnego-furongu i dolnego ordowiku-tremadoku (Kowalczewski *et al.* 2006, Trela 2006a, b).

Ordowik

Formacja iłowca z Jeleniowa

Na obszarze stratotypowym w regionie łysogórskim, a także w południowo-zachodniej części regionu kieleckiego formacja ta wykształcona jest w postaci iłowców szarych, ciemnoszarych i czarnych z graptolitami, z wkładkami wapieni i kongrecjami skał krzemionkowych. Sedymentacja osadów odbywała się na obszarze głębokiego basenu szelfowego. Zasięg stratygraficzny formacji obejmuje najwyższy lanwirm i kardok. Miąższość wynosi od 100 do 120 m (Tomczyk & Turnau-Morawska 1964, 1967, Bednarczyk 1981, Modliński & Szymański 2001a, Trela 2006a, b).

Sylur

Warstwy bardziańskie

Warstwy bardziańskie zostały wyróżnione w regionie kieleckim, gdzie są wykształcone głównie jako łupki krzemionkowe i ilaste z graptolitami. Sekwencja jednostki złożona jest z trzech nieformalnych serii litostratygraficznych: dolnych, środkowych i górnych warstw bardziańskich (Tomczyk 1962a, Malec 2006).

Dolne warstwy bardziańskie złożone są z czarnych łupków krzemionkowych z graptolitami, częściowo bitumicznych, z wkładkami litytów o grubości od 1 do 20 cm (Fig. 2). Wyżej występują mułowce piaszczyste i iłowce bez graptolitów. Miąższość wynosi od 20 do 25 m.

Środkowe warstwy bardziańskie reprezentowane są głównie przez mułowce i iłowce, w spągu częściowo piaszczyste. Osady te ku górze przechodzą w iłowce zielonkawe, dolomityczno-wapienne z cienkimi wkładkami czarnych iłowców z graptolitami.

Górne warstwy bardziańskie wykształcone są jako ciemnoszare i czarne łupki ilaste poziomo laminowane z licznymi graptolitami. W ich wyższej części występują iłowce wapieniste, często z soczewkami i kongrecjami wapieni.

Dolne i środkowe warstwy bardziańskie datowane są na landower, natomiast górne na wczesny wenlok. Warstwy bardziańskie rozpoznane zostały w wielu profilach zlokalizowanych w całym regionie kieleckim, gdzie ich łączna miąższość wynosi od 80 do 150 m. Sedymentacja osadów odbywała się na obszarze głębszego szelfu, w którego dennych strefach panowały anoksyczne warunki środowiskowe (Tomczyk 1956, 1962a, b, Kowalczewski & Tomczyk 1981, Tomczykowa & Tomczyk 1981, Modliński & Szymański 2001b, Malec 2005, 2006, Trela *et al.* 2006).

Warstwy ciekockie

Utwory tej litofacji występują w dolnym sylurze regionu łysogórskiego. Złożone są z trzech podrzędnych nieformalnych jednostek litostratygraficznych: dolnych, środkowych i górnych łupków ciekockich (Tomczyk 1962a, Malec 2006).

Dolne łupki ciekockie są to czarne iłowce krzemionkowe z graptolitami; *środkowe łupki ciekockie* reprezentowane są przez jasnozielone i ciemnoszare iłowce dolomityczno-wapniste z cienkimi wkładkami iłowców czarnych z graptolitami; *górne łupki ciekockie* wykształcone są w postaci ciemnoszarych i czarnych iłowców, częściowo iłowców krzemionkowych.

Dolne łupki ciekockie należą do dolnego landoweru, środkowe – do landoweru środkowego, a górne – do landoweru górnego. Warstwy ciekockie rozpoznane zostały w wielu profilach wiertniczych na obszarze regionu łysogórskiego (Tomczyk 1962a, Tomczyk & Tomczykowa 1976). Sedymentacja osadów miała miejsce w zbiorniku głębokowodnym, z anoksycznymi warunkami w jego dennej strefie (Malec 2000b). Ich miąższość wynosi od 100 do 130 m.

Karbon

Formacja z Zaręb

Utwory tej formacji stanowią czarne osady ilasto-krzemionkowe z cienkimi wkładkami skał piroklastycznych. Charakterystyczną cechą iłowców jest pozioma laminacja materiału ilastego oraz obecność lamin i warstewek złożonych z radiolarii i skał piroklastycznych. Skały krzemionkowe reprezentowane są przez radiolaryty, jaspisy, rogowce i lidyty (Żakowa & Pawłowska 1966, Pawłowska 1971, Łydka & Żakowa 1975, Żakowa 1981, Żakowa *et al.* 1983, Żakowa & Chlebowski 1984, Chlebowski 1995, Migaszewski 1995). Początek sedymentacji formacji z Zaręb jest diachroniczny (Żakowa *et al.* 1983, Szulczewski *et al.* 1996). Najstarsze osady datowane są na dolny turnej (Żakowa 1981, Filipiak 2004). W zachodniej części regionu kieleckiego, w synklinie gałęzickiej, utwory te obejmują dolny i środkowy wizen (Żakowa & Migaszewski 1995, Szulczewski *et al.* 1996). Sedymentacja formacji z Zaręb odbywała się w warunkach anoksycznych, w głębokim basenie o batymetrii rzędu kilkuset metrów, z dala od obszarów alimentacyjnych (Żakowa 1981, Szulczewski *et al.* 1996). Osady tej formacji występują w obrębie wychodni karbonu regionu kieleckiego, od Gałęzic na zachodzie po rejon Łągowa na wschodzie, a także w podłożu podpermskim zachodniego obrzeżenia paleozoiku świętokrzyskiego (Żakowa & Migaszewski 1995). Ich miąższość wynosi od 25 m w zachodniej części regionu do 250 m w części wschodniej.

Perm

Wapień cechsztyński Ca1

Poziom wapienia cechsztyńskiego charakteryzuje się na zachodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich największym zasięgiem spośród morskich osadów cechsztynu i miąższością od 12 do 41 m. W dalszej odległości, na północ od Gór Świętokrzyskich, podścielony

jest on cienkim pakietem osadów węglanowych odpowiadających poziomowi łupku miedzionośnego. W obrębie wapienia cechsztyńskiego występuje kilka typów mikrolitofacjalnych: wapienie o teksturze łupkowej, wapienie i dolomity z bioklastami mikro- i makrofauny, wapienie dolomityczne i rzadziej dolomity silnie zailone, zapiaszczone lub laminowane materiałem terygenicznym, dolomity i wapienie oolitowe, wapienie i dolomity o strukturach glonowych oraz dolomity zrekrystalizowane (Kowalczewski & Rup 1989, Zbroja 1991, Kuleta & Zbroja 2006).

MATERIAŁ BADAWCZY

Próbki pobierano w obrębie scharakteryzowanych powyżej serii litostratygraficznych paleozoiku Gór Świętokrzyskich z poziomów o teoretycznie największym potencjale macierzystości, to znaczy ciemnych i czarnych osadów ilastych i węglanowych, reprezentujących zarówno głębokomorskie, jak i płytkomorskie środowiska sedymentacji. Nie opróbowano jednakże wszystkich horyzontów stratygraficznych z osadami ciemnych skał ilasto-węglanowych, głównie ze względu na brak materiałów rdzeniowych oraz odsłoneń tych skał. Ogółem, badania geochemiczne wykonano w 11 profilach, analizując 47 próbek, w tym: 6 z kambru, 4 z ordowiku, 22 z syluru, 7 z karbonu i 8 z permu (Fig. 1, Tab. 1 na wklejce).

Kambryjski materiał badawczy pobrano z profili trzech otworów wiertniczych: Kamień Plebański PIG 1, Daromin IG 1 i Wilków 1 (Fig. 1). W pierwszym z nich, usytuowanym w rejonie Gór Pieprzowych (na wschód od Sandomierza), występują czarne iłowce i mułowce należące do formacji łupków z Gór Pieprzowych, o wieku z pogranicza kambru środkowego i późnego. W otworach Daromin IG 1 i Wilków 1, zlokalizowanych w regionie łysogórskim, badano ciemnoszare iłowce należące do warstw łysogórskich kambru górnego (furongu).

Skały **ordowiku** pochodziły z otworów wiertniczych Daromin IG 1 i Wilków 1 z regionu łysogórskiego (Fig. 1), z odcinka profilu reprezentowanego przez ciemnoszare i czarne iłowce formacji iłowca z Jeleniowa należące do karadoku.

Utwory **syluru** badano w regionie kieleckim i łysogórskim. Z pierwszego obszaru, materiał badawczy stanowią czarne łupki graptolitowe landoweru pochodzące z odsłoneń w Zalesiu i z rowu badawczego w Zbrzy (Fig. 2), odpowiadające dolnej części warstw bardziańskich. W regionie łysogórskim badano łupki graptolitowe wenloku należące do górnej części warstw ciekockich z otworu Wilków 1 (Fig. 1).

Materiał badawczy wieku **karbońskiego** pozyskano z otworów wiertniczych Gałęzice 3, Jabłonna IG 1 i Zareby IG 3 oraz z rowu badawczego w Kowali (Fig. 1). Stanowią go czarne iłowce krzemionkowe formacji z Zareb. W profilu Gałęzic utwory te datowane są na dolny wizen-środkowy wizen, natomiast w pozostałych lokalizacjach ich wiek jest określany na turnej.

Z utworów **perm** badano skały marglisto-wapienne dolnego cechsztynu, reprezentowane przez wapienie cechsztyńskie Ca1, występujące w północno-zachodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich, w zatoce kajetanowskiej. Opróbowano profile wierceń Tumlin Podgrodzie IG 1, Jaworzna IG 1 i Łączna Zaszosie IG 1 (Fig. 1, 3).

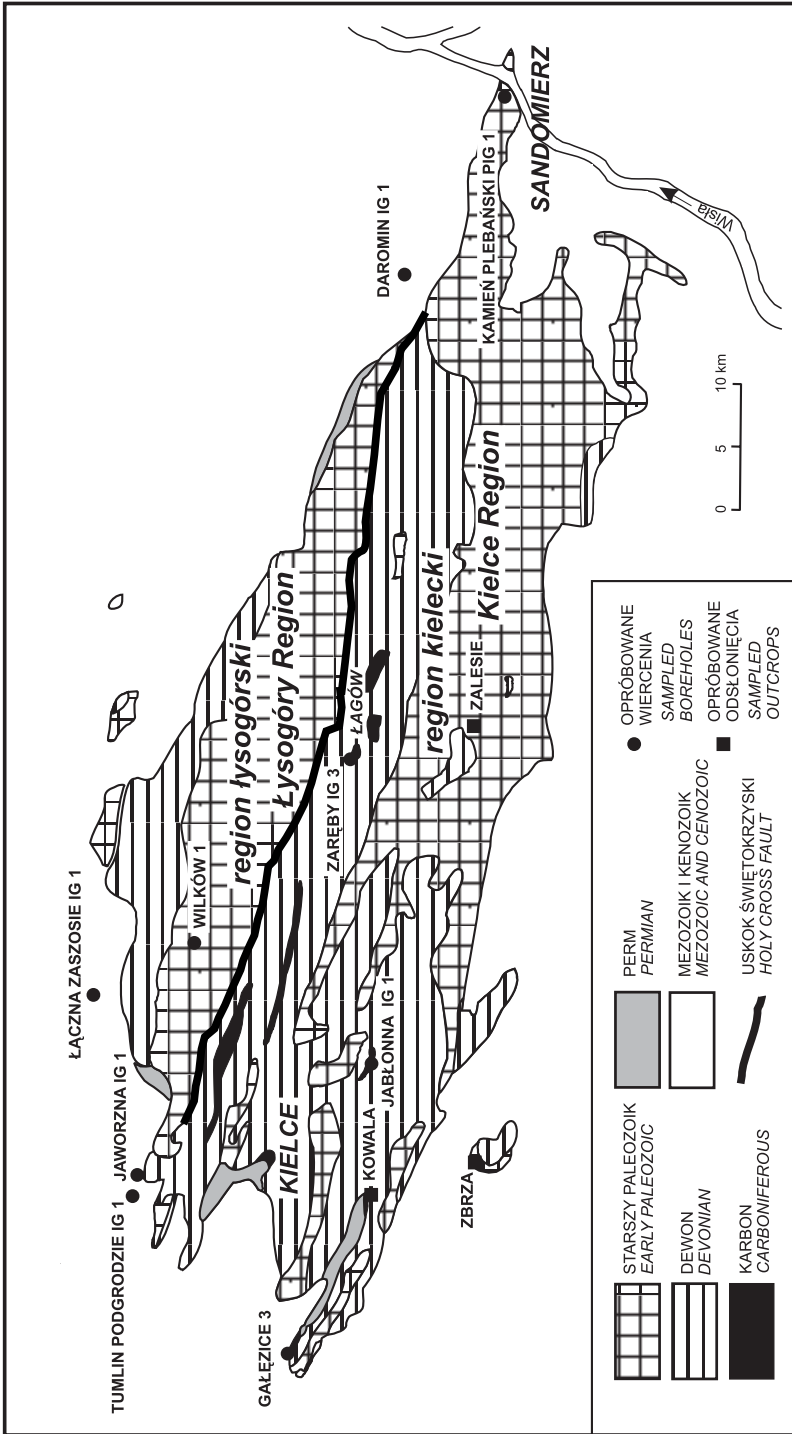


Fig. 1. Zarys paleozoiku świętokrzyskiego z lokalizacją badanych profili

Fig. 1. Outline of the Holy Cross Mountains with the investigated profiles

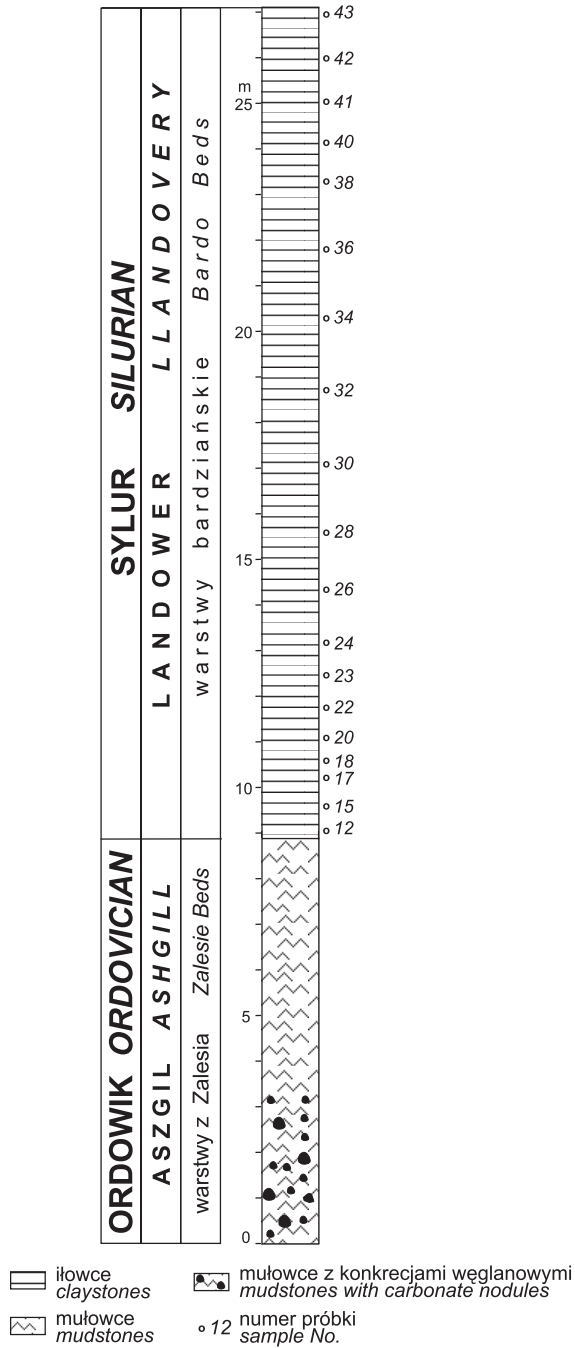


Fig. 2. Profil litologiczny z pogranicza ordowiku i syluru w Zbrzy (wg Malca 2005, Treli *et al.* 2006)

Fig. 2. Lithologic profile of Ordovician and Silurian boundary in Zbrza (after Malec 2005, Trela *et al.* 2006)

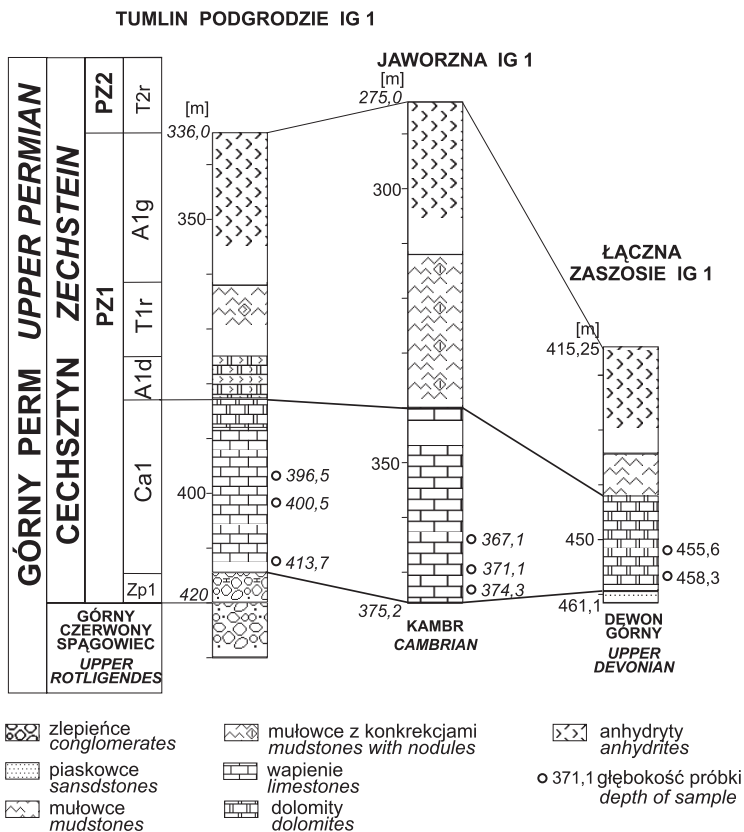


Fig. 3. Profile dolnego cechsztynu z bliskiego NW obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (wg Kulety & Zbroi 2006): PZ1 – Werra: Zp1 – zlepienie podstawowy, Ca1 – wapień cechsztyński, A1d – anhydryt dolny, T1r – seria terygeniczna, A1g – anhydryt górny; PZ2 – Stassfurt: T2r – seria terygeniczna

Fig. 3. Lower Zechstein profiles from the nearest NW margin of the Holy Cross Mountains (after Kuleta & Zbroja 2006): PZ1 – Werra: Zp1 – Basal Conglomerate, Ca1 – Zechstein Limestone, A1d – Lower Anhydrite, T1r – Terrigenous Series, A1g – Upper Anhydrite; PZ2 – Stassfurt: T2r – Terrigenous Series

METODYKA BADAŃ ANALITYCZNYCH

Po przywiezieniu do laboratorium próbki zostały dokładnie przemyte wodą i wysuszone w temperaturze pokojowej. Materiał badawczy skruszono do frakcji poniżej 2 cm, a następnie uśredniono i pobrano z niego reprezentatywne około 150-gramowe próbki, które zmielono do frakcji poniżej 0,2 mm do badań geochemicznych.

Analizę pirolityczną wykonano na aparacie Rock-Eval II wyposażonym w moduł do oznaczania węgla organicznego (Espitalié *et al.* 1985a, b, 1986). Podstawowymi parametrami mierzonymi przez Rock-Eval są: zawartość wolnych węglowodorów obecnych w próbce

i uwolnionych w trakcie pirolizy w temperaturze 300°C (S_1), ilość węglowodorów powstałych podczas pierwotnego krakingu kerogenu w temperaturze 300–600°C (S_2), temperatura T_{\max} określana z maksymalnego wychylenia na piku S_2 , czyli z punktu maksimum generowania węglowodorów, ilość dwutlenku węgla powstałego w czasie pirolizy (S_3) oraz zawartość rezydualnego węgla organicznego wyznaczona na podstawie ilości CO_2 powstałego w czasie spalania w temperaturze 600°C (S_4). Pomierzone parametry stanowią podstawę do obliczenia następujących wskaźników: całkowita zawartość węgla organicznego (TOC), S_2/S_3 , produktywności (PI), wodorowy (HI) oraz tlenowy (OI). Szczegółowy opis metodyki w języku polskim zawarty jest między innymi w pracach Kotarby & Szafrana (1985) oraz Wilczka & Merty (1992). Wartości pomierzonych parametrów oraz obliczone wskaźniki pozwalają na charakterystykę badanej substancji organicznej, określając jej ilość, typ genetyczny i stopień przeobrażenia (Espitalié *et al.* 1985b, 1996, Peters 1986, Peters & Cassa 1994, Hunt 1996).

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Charakterystykę geochemiczną badanych utworów przedstawiono oddzielnie dla wydzielonych poziomów litostratygraficznych staropaleozoicznych: formacji łupków z Gór Pieprzowych, warstw łysogórskich, formacji iłowca z Jeleniowa, warstw bardziańskich i warstw ciekockich, oraz młodopaleozoicznych: formacji z Zaręb oraz wapienia cech-szyńskiego.

Starszy paleozoik

Zawartość materii organicznej w formacji łupków z Gór Pieprzowych w warstwach łysogórskich oraz w formacji iłowca z Jeleniowa jest niewielka – zawartość węgla organicznego waha się od 0.22 do 0.68% wag. przy prawie całkowitym braku węglowodorów, zarówno wolnych, jak i rezydualnych (Tab. 1). Materiał analityczny jest zbyt ubogi, aby jednoznacznie określić macierzystość utworów tych jednostek w całym regionie świętokrzyskim. Wyniki analiz badanych próbek skłaniają do przypuszczenia, że poziomy te reprezentują słabą skałę macierzystą, jednakże dokładna ocena jest możliwa po objęciu badaniami większej populacji próbek.

Warstwy ciekockie charakteryzują się wyższą zawartością materii organicznej (zawartość TOC wynosi 0.83 i 1.39% wag.) niż wcześniej omawiane wydzielienia. Również w tych utworach, podobnie jak w poprzednich, stwierdzono jedynie śladowe ilości węglowodorów (Tab. 1), co wskazuje na bardzo słabe możliwości generacyjne tego poziomu.

Można przypuszczać, że zawartości TOC osiągające wielkości nawet powyżej 1% wag. przy minimalnej zawartości węglowodorów mogą być wskaźnikiem całkowitego przeobrażenia badanych utworów w regionie łysogórskim, co skutkowało wyprowadzeniem masy węglowodorowej do migracji. Na skutek braku wiarygodnych pomiarów T_{\max} teza ta nie została udowodniona analitycznie. Jest ona jednak potwierdzona wynikami badań paleoter-

micznych wykonanych na podstawie akritarch i palinomorf w utworach kambru, ordowiku i syluru regionu łysogórskiego, wskazujących na silny stopień przeobrażenia (podgrzania) występującej w tych osadach materii organicznej (Szczepanik 1997, 2001, 2002, 2007, Malec 2000a). Typ genetyczny materii organicznej badanych utworów jest uwarunkowany przede wszystkim wiekiem osadów i czynnikami środowiskowymi. Jest tu obecny materiał sapropelowy (kerogen I lub II typu), którego źródłem były najprawdopodobniej glony (algi). Opierając się na schemacie opracowanym przez Baskina (1997), można stwierdzić, że pierwotna zawartość węgla organicznego w utworach formacji łupków z Gór Pieprzowych wynosiła około 0.5% wag., warstw łysogórskich około 0.5–0.7% wag., formacji iłowca z Jeleniowa około 0.5–1% wag., a w przypadku warstw ciekockich 2–3% wag., co kwalifikuje ostatnie wydzielenie jako bardzo dobrą skałę macierzystą pod względem ilości materii organicznej.

Warstwy bardziańskie są bogate w materię organiczną (TOC 0.87–3.2% wag.) (Tab. 1, Fig. 4). W badanych próbkach stwierdzono wysoką zawartość węglowodorów rezydualnych, do 10.3 mg HC/g skały (Tab. 1). Sumaryczna zawartość węglowodorów osiągająca 11 mg HC/g skały wskazuje na dobry potencjał węglowodorowy tych utworów (Fig. 4). Zdeponowana tutaj materia organiczna jest pochodzenia morskiego (ropotwórczy kerogen II typu) i znajduje się na początkowym etapie niskotemperaturowych przemian termokatalitycznych („okno ropne”) (Fig. 5).

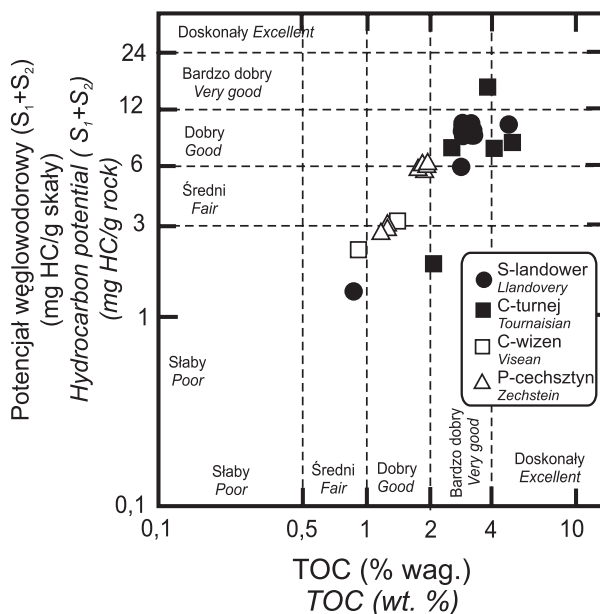


Fig. 4. Ocena potencjału węglowodorowego utworów paleozoicznych Gór Świętokrzyskich. Przebieg granic według Petersa & Cassy (1994)

Fig. 4. Petroleum source-rock potential of the Paleozoic strata of the Holy Cross Mountains according to the categories after Peters & Cassa (1994)

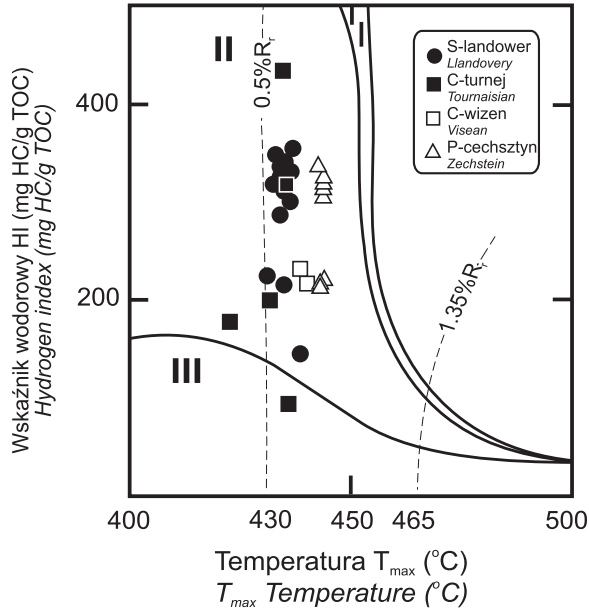


Fig. 5. Określenie typu kerogenu i stopnia jego dojrzałości termicznej na podstawie korelacji pomiędzy wskaźnikiem wodorowym HI a temperaturą T_{max} . Przebieg ścieżek przeobrażenia wg Espitalié *et al.* (1985b)

Fig. 5. Hydrogen index versus T_{max} temperature for determination of kerogen type and its maturity. Maturation paths of kerogens after Espitalié *et al.* (1985b)

Młodszy paleozoik

W badanych poziomach litostratygraficznych stwierdzono wysokie zawartości materii organicznej. W utworach formacji z Zaręb TOC osiąga maksymalnie prawie 5% wag., a w wapieniu cechsztyńskim prawie 2% wag. (Tab. 1, Fig. 4). Najwyższym rezydualnym potencjałem generacyjnym, 16.5 mg HC/g skały, charakteryzuje się próbka pobrana z formacji z Zaręb w profilu odwiertu Zaręby IG 3 (Tab. 1). Pozostałe próbki pobrane z wydzielania wykazują się niższymi wartościami tego parametru, od 1.94 do 8.7 mg HC/g skały (Tab. 1), co klasyfikuje je jako dobre skały macierzyste (Fig. 4). Utwory wapienia cechsztyńskiego, ze względu na dominację litofacji węglanowej podlegają innym, niższym kryteriom macierzystości niż utwory klastyczne (Bond 1986), dlatego stwierdzone zawartości TOC w granicach 1–2% wag. oraz węglowodorów rezydualnych 2.6–6.2 mg HC/g skały świadczą o obecności bardzo dobrej skały macierzystej. Wyniki te rzucają nowe światło na potencjalną macierzystość tych utworów, gdyż wcześniejsze badania tego wydzielania litostratygraficznego na obszarze monokliny przedsudeckiej (Kotarba *et al.* 2006) wskazują na ich całkowitą płonność.

W badanych utworach młodszego paleozoiku dominuje ropotwórczy kerogen II typu z lokalnymi wtrąceniami lądowego kerogenu III typu w utworach formacji z Zaręb (Fig. 5).

Ich stopień przeobrażenia określony temperaturą T_{\max} odpowiada początkowej i środkowej fazie niskotemperaturowych przemian termokatalitycznych („okna ropnego”) (Fig. 5).

PODSUMOWANIE

Wyniki badań pirolitycznych Rock-Eval skał paleozoiku Gór Świętokrzyskich pozwalają na wstępne oszacowanie ilości, typu genetycznego i stopnia przeobrażenia materii organicznej występującej w tych utworach.

Kambr. W iłowcach górnego kambru stwierdzono znikome ilości materii organicznej. Nieznaczny jej udział wynika prawdopodobnie ze względnie dużego tempa sedymentacji osadów.

Ordowik. Skały górnego ordowiku z regionu łysogórskiego zawierają mało substancji organicznej. Brak danych analitycznych z ordowiku regionu kieleckiego nie pozwala w chwili obecnej na ich dokładniejszą charakterystykę.

Sylur. Najbogatsza w materię organiczną jest dolna część systemu (landower), reprezentowana przez dolne warstwy bardziańskie. Przeciętna zawartość węgla organicznego w tych utworach, ok. 3.1% wag., oraz węglowodorów rezydualnych, ok. 10 mg HC/g skały, czyni je utworami o bardzo wysokim potencjale węglowodorowym. Obecność ropotwórczego kerogenu II typu znajdującego się w początkowym etapie „okna ropnego”, pozwala uznać te utwory za efektywne skały macierzyste dla węglowodorów ciekłych. Niska współczesna zawartość substancji organicznej w skałach landoweru w regionie łysogórskim (warstwy ciekockie) wynika z przegrzania tych utworów i usunięcia z nich węglowodorów, na co wskazują wysokie wartości wskaźników dojrzałości termicznej materii organicznej TAI tych utworów (Malec 2000a, Szczepanik 2002, 2007). Oszacowane pierwotne zawartości TOC, do 3% wag., świadczą o dobrych, a lokalnie bardzo dobrych pierwotnych wskaźnikach macierzystości tych utworów.

Karbon. Skałami o bardzo wysokim potencjale węglowodorowym są turnejskie i wiżeńskie czarne iłowce krzemionkowe formacji z Zaręb. Zawierają one średnio ok. 2.8% wag. TOC oraz węglowodory rezydualne w ilości około 8 mg HC/g skały. Dominującą rolę w tych utworach odgrywa morski kerogen typu II. Lokalnie stwierdza się obecność lądowego kerogenu III typu. Dojrzałość materii organicznej obecnej w utworach formacji z Zaręb odpowiada początkowemu i środkowemu etapowi „okna ropnego”.

Perm. Wysokim potencjałem węglowodorowym charakteryzują się utwory wapienia cechsztyńskiego, zawierające przeciętnie ok. 1.6% wag. węgla organicznego. Obecna tutaj ropotwórcza materia organiczna (kerogen II typu) znajduje się w środkowym etapie niskotemperaturowego procesu termogenicznego („okna ropnego”).

Kompleksy skalne paleozoiku Gór Świętokrzyskich bogate w materię organiczną, niezależnie od wieku, złożone są z osadów wykształconych w postaci czarnych i ciemnoszarych utworów o poziomej laminacji, głównie iłowców, iłowców marglistych i margli. Dane biostratygraficzne wskazują, że są to utwory o dużej kondensacji stratygraficznej (Bednarczyk 1981, Żakowa 1981, Kowalczewski & Rup 1989, Kowalczewski *et al.* 2006, Malec 2006). Reprezentują one głównie serie transgresywne, które poza wapieniem cechsztyńskim były

deponowane w środowisku głębokomorskim, z anoksycznymi warunkami w przydennych partiach zbiornika. Bogate w materię organiczną osady dolnego syluru (landower) i dolnego karbonu (turnej, wizen) należą do sekwencji prefliszowych (Malec *et al.* 2007).

Stwierdzone w paleozoiku Gór Świętokrzyskich wydzielenia litostratygraficzne bogate w materię organiczną (warstwy bardziańskie, formacja z Zaręb, wapień cechsztyński) charakteryzują się wysokim potencjałem węglowodorowym. W sprzyjających uwarunkowaniach paleotermicznych i geotektonicznych sekwencje tych osadów mogły stanowić bardzo dobre skały macierzyste dla węglowodorów. Warunki sprzyjające nagromadzeniu węglowodorów mogą występować w północno-zachodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich, gdzie struktury paleozoiku świętokrzyskiego są przykryte osadami pokrywy mezozoicznej. Obszar ten wskazywany jest jako perspektywiczny dla poszukiwań węglowodorów (Jurkiewicz & Żakowa 1961, Jurkiewicz & Kowalczewski 1965, Malec 2002).

Składamy serdeczne podziękowania Panu dr. inż. Dariuszowi Botorowi za wnikliwą recenzję i cenne uwagi krytyczne.

LITERATURA

- Baskin D.K., 1997. Atomic H/C ratio of kerogen as an estimate of thermal maturity and organic matter conversion. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 81, 1437–1450.
- Bednarczyk W., 1981. Stratygrafia ordowiku Gór Świętokrzyskich. W: *Przewodnik 53. Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Kielce 6–8 września 1981*, 35–41.
- Bełka Z., 1990. Thermal maturation and burial history from conodont colour alteration data, Holy Cross Mountains, Poland. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, 118, 241–251.
- Bond J.G., 1986. Introduction to Exploration Geochemistry. IHRDC Publishers, GL 701, *Petroleum Geology*, 1–337.
- Chlebowski R., 1995. Wulkanizm w dolnym karbonie Gór Świętokrzyskich. *Przegląd Geologiczny*, 43, 7, 543–545.
- Czarnocki J., 1930. Sprawozdanie z badań wykonanych w okolicach Wójczy, Chęciny i Łagowa. *Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego*, 27, 45–51.
- Czarnocki J., 1932. Z poszukiwań łupków bitumicznych w okolicach Kielc. *Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego*, 32, 21.
- Czarnocki J., 1933. Stratygrafia warstw granicznych między dewonem i karbonem w okolicy Kowali. *Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego*, 35, 31–34.
- Czarnocki J., 1948. Przewodnik 20. Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego w Górach Świętokrzyskich w r. 1947. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 17, 237–299.
- Czermański J., 1960. Rozwój litologiczny serii węglanowej dewonu południowej części Gór Świętokrzyskich. *Prace Instytutu Geologicznego*, 30, 2, 31–121.

- Deczkowski Z. & Tomczyk H., 1969. Budowa geologiczna antykliny zbrzańskiej w południowo-zachodniej części Gór Świętokrzyskich. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 236, 143–175.
- Espitalié J., Deroo G. & Maarquis F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications (premiere partie). *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 40, 563–579.
- Espitalié J., Deroo G. & Maarquis F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications (deuxieme partie). *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 40, 755–784.
- Espitalié J., Deroo G. & Maarquis F., 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications (troisieme partie). *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 41, 73–89.
- Filipiak P., 2004. Miospore stratigraphy of Upper Famennian and Lower Carboniferous deposits of the Holy Cross Mountains (central Poland). *Review of Palaeobotany and Palynology*, 128, 291–322.
- Hunt J.M., 1996. *Petroleum geochemistry and geology*. W.H. Freeman and Company, New York.
- Joachimski M.M., Ostertag-Henning C., Pankost R.D., Strauss H., Freeman K.H., Littke R., Sinninghe Damste J.S. & Racki G., 2001. Water column anoxia, enhanced productivity and concomitant changes in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{34}\text{S}$ across the Frasnian-Famenian boundary (Kowala – Holy Cross Mountains, Poland). *Chemical Geology*, 175, 109–131.
- Jurkiewicz H., 1970. Perspektywy ropo- i gazonośności centralnej części Niecki Nidziańskiej. *Surowce Mineralne*, 4, 91–105.
- Jurkiewicz H., 1971. Wglębna budowa geologiczna okolic Łagowa. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 242, 5–27.
- Jurkiewicz H., 1975. Budowa geologiczna podłoża mezozoiku centralnej części niecki miechowskiej. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 283, 5–100.
- Jurkiewicz H. & Kowalczewski Z., 1965. Problemy strukturalne i surowcowe zachodniej części antyklinorium świętokrzyskiego. *Przegląd Geologiczny*, 13, 1, 10–14.
- Jurkiewicz H. & Żakowa H., 1961. Perspektywy występowania ropy naftowej w paleozoiku świętokrzyskim. *Przegląd Geologiczny*, 9, 7, 349–352.
- Jurkiewicz H. & Żakowa H., 1965. Dotychczasowe wyniki badań geologicznych w rejonie Łagowa. *Kwartalnik Geologiczny*, 9, 2, 452–453.
- Kotarba M. & Szafran S., 1985. Zastosowanie analizatorów Rock-Eval i Oil Show w poszukiwaniach naftowych. *Nafta*, 41, 81–88.
- Kotarba M.J., Peryt T.M., Kosakowski P. & Więclaw D., 2006. Organic geochemistry, depositional history and hydrocarbon generation modelling of the Upper Permian Kupferschiefer and Zechstein Limestone strata in south-west Poland. *Marine and Petroleum Geology*, 23, 371–386.
- Kowalczewski Z. & Rup M., 1989. Cechsztyń w Górach Świętokrzyskich. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 362, 5–39.
- Kowalczewski Z. & Tomczyk H., 1981. Wąwóz Prągowiec koło Barda. W: *Przewodnik 53. Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Kielce 6–8 września 1981*, 143–151.

- Kowalczewski Z., Żylińska A. & Szczepanik Z., 2006. Kambr w Górach Świętokrzyskich. W: Procesy i zdarzenia w historii geologicznej Gór Świętokrzyskich, 77. *Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Ameliówka k. Kielc 28–30 czerwca 2006*, 14–27.
- Kuleta M. & Zbroja S. 2006. Wczesny etap rozwoju pokrywy permsko-mezozoicznej w Górach Świętokrzyskich. W: Procesy i zdarzenia w historii geologicznej Gór Świętokrzyskich, 77. *Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Ameliówka k. Kielc 28–30 czerwca 2006*, 105–125.
- Łydka K. & Żakowa H., 1975. Środowiska sedymentacji karbonu Gałęzic. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 283, 101–149.
- Malec J., 1980. Pozycja stratygraficzna ciemnych ilów z otworów Małacentów 7 i Podgorze 1. *Kwartalnik Geologiczny*, 24, 4, 970–971.
- Malec J., 2000a. Wstępne dane o przeobrażeniach termicznych materii organicznej w szarogłazach górnego syluru Gór Świętokrzyskich. *Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego*, 56, 109–111.
- Malec J., 2000b. Charakterystyka litologiczno-sedymentologiczna osadów syluru w profilu otworu Wilków 1 (region łysogórski Gór Świętokrzyskich). *Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego*, 56, 134–137.
- Malec J., 2002. Obraz paleotermiki skał dewonu Gór Świętokrzyskich w świetle badań wskaźnika CAI. *Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego*, 58, 148–151.
- Malec J., 2005. Profil z pogranicza ordowiku i syluru w Zbrzy. *Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego*, 61, 58–60.
- Malec J., 2006. Sylur w Górach Świętokrzyskich. W: Procesy i zdarzenia w historii geologicznej Gór Świętokrzyskich, 77. *Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Ameliówka k. Kielc 28–30 czerwca 2006*, 36–50.
- Malec J., 2007a. Sekwencja utworów chaotycznych kambru z Gór Pieprzowych. *Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego*, 63, 75–76.
- Malec J., 2007b. Profil kambru w Chabowych Dołach w świetle badań sedymentologicznych. *Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego*, 63, 81–83.
- Malec J., Szczepanik Z., Trela W., Więclaw D. & Zbroja S., 2007. Wstępne dane o potencjale węglowodorowym skał paleozoiku Gór Świętokrzyskich. *Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego*, 63, 68–69.
- Marynowski L., 1997. Stopień dojrzałości materii organicznej ze skał węglanowych dewonu Gór Świętokrzyskich. *Przegląd Geologiczny*, 45, 9, 899–903.
- Marynowski L., 1999. Stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej w skałach dewonu Gór Świętokrzyskich. *Przegląd Geologiczny*, 47, 12, 1125–1129.
- Marynowski L. & Czechowski F., 1999. Terfenyle – nowa grupa biomarkerów występująca w osadach paleozoiku Gór Świętokrzyskich. *Przegląd Geologiczny*, 47, 1, 87–92.
- Marynowski L. & Filipiak P., 2007. Water column euxinia and wildfire evidence during deposition of the Upper Famennian Hangenberg event horizon from the Holy Cross Mountains (central Poland). *Geological Magazine*, 144, 3, 569–595.

- Marynowski L., Narkiewicz M. & Grelowski C., 2000. Biomarkers as environmental indicators in a carbonate complex, example from the Middle to Upper Devonian, Holy Cross Mountains, Poland. *Sedimentary Geology*, 137, 187–212.
- Marynowski L., Salamon M. & Narkiewicz M., 2002. Thermal maturity and depositional environments of organic matter in the post-Variscan succession of the Holy Cross Mountains. *Geological Quarterly*, 46, 1, 25–36.
- Migaszewski Z., 1995. Występowanie skał piroklastycznych w utworach karbonu dolnego Gór Świętokrzyskich. *Przegląd Geologiczny*, 43, 1, 7–10.
- Modliński Z. & Szymański B., 2001a. The Ordovician stratigraphy and palaeogeography of the Nida-Holy Cross Mts. Area, Poland – a review. *Geological Quarterly*, 45, 4, 417–433.
- Modliński Z. & Szymański B., 2001b. The Silurian of the Nida, Holy Cross Mts, and Radom areas, Poland – a review. *Geological Quarterly*, 45, 4, 435–454.
- Narkiewicz M., 2002. Ordovician through earliest Devonian development of the Holy Cross Mts. (Poland): constraints from subsidence analysis and thermal maturity data. *Geological Quarterly*, 46, 3, 255–266.
- Narkiewicz K. & Malec J., 2005. Nowa baza danych konodontowego wskaźnika przeobrażeń termicznych (CAI). *Przegląd Geologiczny*, 53, 1, 33–37.
- Orłowski S., 1975. Jednostki litostratygraficzne kambru i górnego prekambriu Gór Świętokrzyskich. *Acta Geologia Polonica*, 25, 3, 431–448.
- Pawłowska J., 1971. Petrografia skał turnejskich synkliny łagowskiej. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 242, 28–58.
- Peters K.E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 70, 318–329.
- Peters K.E. & Cassa M.R., 1994. Applied source rock geochemistry. W: Magoon L.B., Dow W.G. (Eds), *The Petroleum System – from source to trap*, *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 60, 93–120.
- Poprawa P. & Żywiecki M.M., 2005. Variscan heat transfer along the western prolongation of the Holy Cross Fault Zone by migration of hot fluids related to igneous intrusions (northern Małopolska Block, southern Poland). *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne*, 25, 180–183.
- Poprawa P., Żywiecki M.M. & Grotek I., 2005. Burial and thermal history of the Holy Cross Mts. Area – preliminary results of maturity modeling. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne*, 26, 251–254.
- Samsonowicz J., 1934. *Objaśnienia arkusza Opatów. Ogólna mapa geologiczna Polski w skali 1:100 000*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Szczepanik Z., 1997. Preliminary results of thermal alternation investigations of the Cambrian acritarchs in the Holy Cross Mts. *Geological Quarterly*, 41, 3, 257–264.
- Szczepanik Z., 2001. Acritarchs from Cambrian deposits of the southern part of the Łysogóry unit in the Holy Cross Mountains, Poland. *Geological Quarterly*, 45, 2, 117–130.

- Szczepanik Z., 2002. Dojrzałość termiczna skał paleozoicznych Gór Świętokrzyskich w świetle badań wskaźnika TAI. *Posiedzenia Naukowe Państwowego Instytutu Geologicznego*, 58, 141–144.
- Szczepanik Z., 2007. Regionalny gradient paleotermiczny w zapisie palinologicznym starszego paleozoiku i dewonu Gór Świętokrzyskich. W: Żylińska A. (red.), *Granice Paleontologii – XX Konferencja Naukowa Paleobiologów i Biostratygrafów PTG, Św. Katarzyna pod Łysicą 10–13 września 2007*, 129–132.
- Szulczewski M., Bełka Z. & Skompski S., 1996. The browning of a carbonate platform: an example from the Devonian-Carboniferous of the southwestern Holy Cross Mountains, Poland. *Sedimentary Geology*, 106, 21–49.
- Taszek B., 1959. Zagadnienie poszukiwania łupków bitumicznych w regionie świętokrzyskim. *Przegląd Geologiczny*, 7, 2, 83–84.
- Taszek B., 1962. Fameńskie łupki bitumiczne w rejonie Zaręb. *Kwartalnik Geologiczny*, 6, 3, 366–372.
- Tomczyk H., 1956. Wenlok i ludlow w synklinie kieleckiej Gór Świętokrzyskich. *Prace Instytutu Geologicznego*, 16, 5–129.
- tomczyk H., 1962a. Problem stratygrafii ordowiku i syluru w Polsce w świetle ostatnich badań. *Prace Instytutu Geologicznego*, 35, 1–134.
- Tomczyk H., 1962b. Sylur w Górach Świętokrzyskich. W: *Przewodnik 35. Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 28–34.
- Tomczyk H. & Turnau-Morawska M., 1964. Stratygrafia i petrografia ordowiku Brzezin koło Morawicy w Górach Świętokrzyskich. *Acta Geologica Polonica*, 14, 4, 501–546.
- Tomczyk H. & Turnau-Morawska M., 1967. Zagadnienia stratygrafii i sedimentacji ordowiku Łysogór w nawiązaniu do niektórych profilów obszaru południowego. *Acta Geologica Polonica*, 17, 1, 1–50.
- Tomczyk H. & Tomczykowa E., 1976. Development of Ashgill and Llandovery sediments in Poland. W: Bassett M.G. (Ed.), *The Ordovician System: proceedings of a Palaeontology Association Symposium*, University of Wales, Birmingham, 327–347.
- Tomczykowa E., 1968. Stratygrafia osadów najwyższego kambru w Górach Świętokrzyskich. *Prace Instytutu Geologicznego*, 54, 1–85.
- Tomczykowa E. & Tomczyk H., 1981. Rozwój badań syluru i najniższego dewonu w Górach Świętokrzyskich. W: *Przewodnik 53. Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Kielce 6–8 września 1981*, 39–55.
- Trela W., 2006a. Ordowik w Górach Świętokrzyskich: zapis stratygraficzny i sedimentacyjny. W: *Procesy i zdarzenia w historii geologicznej Gór Świętokrzyskich*, 77. *Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Ameliówka k. Kielc 28–30 czerwca 2006*, 28–35.
- Trela W., 2006b. Litostratygrafia ordowiku w Górach Świętokrzyskich. *Przegląd Geologiczny*, 54, 7, 622–631.
- Trela W., Podhalańska T. & Malec J., 2006. Granica ordowik/sylur w Zbrzy – południowa część Gór Świętokrzyskich. W: *Procesy i zdarzenia w historii geologicznej Gór Świętokrzyskich*, 77. *Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Ameliówka k. Kielc 28–30 czerwca 2006*, 146–148.

- Wilczek T. & Merta H., 1992. Wstępne wyniki badań pirolitycznych metodą Rock-Eval. *Nafta*, 48, 3–10.
- Zbroja S., 1991. Nowe dane o korelacji osadów permu w północno-zachodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. *Kwartalnik Geologiczny*, 35, 2, 281–282.
- Żakowa H., 1981. Rozwój i stratygrafia karbonu Gór Świętokrzyskich. W: *Przewodnik 53. Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Kielce 6–8 września 1981*, 89–100.
- Żakowa H. & Chlebowski R., 1984. Nowe dane o karbonie w okolicy Bolechowic i Kowali (Góry Świętokrzyskie). *Kwartalnik Geologiczny*, 28, 2, 317–340.
- Żakowa H. & Pawłowska J., 1966. Karbon synkliny miedzianogórskiej. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 195, 5–64.
- Żakowa H., Szulczewski M. & Chlebowski R., 1983. Górny dewon i karbon synkliny borkowskiej. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 345, 5–134.
- Żakowa H. & Migaszewski Z., 1995. Góry Świętokrzyskie Mts. W: *The Carboniferous System in Poland, Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 148, 109–115.

Summary

In the Paleozoic deposits of the Holy Cross Mountains numerous shows of bitumens were noted (Czarnocki 1930, Czermiński 1960, Jurkiewicz & Żakowa 1961). The highest organic matter and bitumen contents were recorded in limestones, marls and bituminous shales of Upper Devonian-Famennian in the Kielce region. The Devonian strata were also the most intensely investigated as regards paleothermics and hydrocarbon potential (e.g. Czarnocki 1932, Taszek 1962, Bełka 1990, Marynowski *et al.* 2000).

The paper presents the preliminary investigations of hydrocarbon potential of lithostratigraphic horizons from the Paleozoic strata of the Kielce and Łysogóry regions of the Holy Cross Mountains, represented by complexes of dark Cambrian, Ordovician, Silurian and Carboniferous claystones and Permian limestones and marls (Fig. 1, Tab. 1). They have not been analyzed in this respect so far.

The Middle and Upper Cambrian (Furongian) strata of the Pieprzowe Mountains Clay Formation and Łysogóry Beds were investigated in the Kamień Plebański PIG 1, Daromin IG 1 and Wilków 1 wells in the Łysogóry region. The Ordovician (Tremadocian) strata, represented by the Jeleniów Clay Formation were sampled in the Daromin IG 1 and Wilków 1 wells. The Silurian strata – the Bardo Beds (Lower Llandovery) were investigated in outcrops in Zalesie and Zbrza (Fig. 2) in the Kielce region and the Ciekoty Beds (Llandovery) in the Wilków 1 well. The Carboniferous strata, represented by the Zareby Formation (Tournaisian and Visean) were sampled in the Gałęzice 3, Jabłonna IG 1 and Zareby IG 3 wells and in an outcrop in Kowala in the Kielce region. The Permian strata (Lower Zechstein) were characterized based on samples collected from the Tumlin Podgrodzie IG 1, Jaworzna IG 1 and Łączna Zaszosie IG 1 wells located in the northwestern edge of the Holy Cross Mountains (Figs 1, 3).

Pyrolysis analysis was carried out with a Delsi Model II Rock-Eval instrument, equipped with an organic carbon module. Measured parameters and calculated enable characterization of the dispersed organic matter, its quantity, genetic type and transformation degree.

In the investigated Paleozoic strata of the Holy Cross Mountains diversity of organic matter content was noted (Tab. 1, Fig. 4). The Upper Cambrian strata are characterized by slight content of total organic carbon (TOC). The low organic matter content in the Upper Ordovician strata of the Łysogóry Region can be an effect of expulsion of the hydrocarbons caused by regional heat of these strata (Szczepanik 2007). From the Silurian strata of the Kielce Region, the Bardo Beds of the Lower Llandovery age are the richest in organic matter. The mean TOC content equals to ca. 3.1 wt. %. From the Carboniferous strata, the high hydrocarbon potential is characteristic of siliceous clays of the Zareby Formation (Tournaisian and Viséan) with average TOC content ca. 2.8 wt. %. The Permian Zechstein Limestone contains organic carbon ca 1.6 wt. % on average.

The investigated rock complexes rich in organic matter, independent of age, are composed of sediments with similar sedimentary features. They are developed as black and dark-grey claystones, marly claystones and marls with gentle horizontal lamination. These sediments have high stratigraphic condensation, and except for the Zechstein strata, were deposited in the deep marine environment, with anoxic conditions in near-bottom parts of the reservoir.

Both in the Early and Late Paleozoic strata the oil-prone Type-II kerogen is dominant (Fig. 5). The thermal maturity of the investigated strata is changeable: from the initial phase of the “oil window” (Bardo Beds and Zareby Formation), to its middle phase (Zechstein Limestone) (Fig. 5). Due to the absence of the residual hydrocarbons in the organic matter deposited in the Łysogóry Beds, Jeleniów Clays Formation and Ciekoty Beds it was impossible to determine the T_{max} values (Tab. 1). Results of the paleothermal investigations conducted on acritarchs and palynomorphs as well as measurements of the TAI index (e.g. Szczepanik 1997, 2002, 2007) of these strata evidence that they are in the over-mature phase.

The investigated lithostratigraphic horizons of the Holy Cross Mountains Paleozoic are rich in organic matter and have high hydrocarbon potential. In favourable paleothermal and geotectonic conditions these sedimentary sequences can make up very good source rocks for hydrocarbon generation. These conditions occur in the further northwestern edge of the Holy Cross Mountains, where the Paleozoic strata are buried below deposits of the Mesozoic cover, composed of reservoir rocks and seal rocks as well. This area has been showed as prospective for hydrocarbon exploration (Jurkiewicz & Żakowa 1961, Jurkiewicz & Kowalczewski 1965, Malec 2002).

Tabela (Table) 1

Wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval utworów paleozoicznych Gór Świętokrzyskich
Results of Rock-Eval analysis of Paleozoic strata of Holy Cross Mountains

Odwiert/odstąpienie <i>Well/outcrop</i>	Głębokość [m] lub nr próbki <i>Depth [m] or sample No.</i>	Stratygrafia <i>Stratigraphy</i>	Litostratygrafia <i>Lithostratigraphy</i>	Litologia <i>Lithology</i>	TOC [% wag.] <i>[wt. %]</i>	T_{max} [°C]	S ₁	S ₂	S ₃	S ₂ /S ₃	PI	HI	OI	
Kamień Plebański PIG 1	16.3	kambr środkowy-górny <i>Upper-Middle Cambrian</i>	f. łupków z G. Pieprzowych <i>Pieprzowe Mt Clay Fm.</i>	iłowiec	0.26		0.01	0.02						
Kamień Plebański PIG 1	22.6			iłowiec	0.32		0.00	0.01						
Daromin IG 1	350.6	kambr górny <i>Upper Cambrian</i>	warstwy łysogórskie <i>Łysogóry Beds</i>	iłowiec	0.41		0.00	0.01						
Daromin IG 1	381.6			iłowiec	0.22		0.00	0.00						
Wilków 1	813.0			iłowiec	0.34		0.00	0.00						
Wilków 1	836.1			iłowiec	0.35		0.00	0.00						
Daromin IG 1	213.0	ordowik-karadok <i>Ordovician-Caradoc</i>	f. iłowca z Jeleniowa <i>Jeleniów Clays Formation</i>	iłowiec	0.33		0.01	0.00						
Daromin IG 1	224.4			iłowiec	0.45		0.00	0.00						
Wilków 1	678.2			iłowiec	0.68		0.01	0.02						
Wilków 1	727.1			iłowiec	0.27		0.00	0.01						
Zalesie	1	sylur-landower <i>Silurian-Landover</i>	warstwy bardziańskie <i>Bardo Beds</i>	iłowiec	0.87	439	0.09	1.27	0.45	2.8	0.07	146	52	
Zbrza rów I	12			iłowiec	2.9	436	0.37	9.6	0.97	9.9	0.04	0.04	331	33
Zbrza rów I	15			iłowiec	2.9	435	0.39	9.7	0.95	10.2	0.04	0.04	339	33
Zbrza rów I	17			iłowiec	3.1	436	0.35	9.2	0.96	9.6	0.04	0.04	301	31
Zbrza rów I	18			iłowiec	2.8	431	0.27	6.2	1.31	4.8	0.04	0.04	223	47
Zbrza rów I	20			iłowiec	3.1	435	0.34	9.8	0.83	11.8	0.03	0.03	316	27
Zbrza rów I	22			iłowiec	4.8	435	0.75	10.1	0.45	22.5	0.07	0.07	212	9
Zbrza rów I	23			iłowiec	3.0	435	0.35	9.6	0.99	9.7	0.04	0.04	317	33
Zbrza rów I	24			iłowiec	3.1	433	0.38	10.6	0.91	11.6	0.03	0.03	347	30
Zbrza rów I	26			iłowiec	3.2	435	0.36	10.1	0.96	10.5	0.03	0.03	317	30
Zbrza rów I	28			iłowiec	3.0	435	0.38	9.8	0.95	10.3	0.04	0.04	328	32
Zbrza rów I	30			iłowiec	3.2	434	0.35	10.3	0.95	10.8	0.03	0.03	326	30
Zbrza rów I	32			iłowiec	3.1	435	0.39	9.6	0.86	11.2	0.04	0.04	314	28
Zbrza rów I	34			iłowiec	2.9	434	0.37	9.6	0.95	10.1	0.04	0.04	338	33
Zbrza rów I	36			iłowiec	3.2	433	0.36	10.1	0.99	10.2	0.03	0.03	319	31
Zbrza rów I	38			iłowiec	3.2	434	0.36	9.1	1.17	7.8	0.04	0.04	289	37
Zbrza rów I	40	iłowiec	3.2	434	0.37	10.2	0.96	10.6	0.03	0.03	324	30		
Zbrza rów I	41	iłowiec	3.1	434	0.37	10.1	0.96	10.6	0.04	0.04	323	31		
Zbrza rów I	42	iłowiec	2.8	437	0.46	10.0	1.05	9.6	0.04	0.04	356	37		
Zbrza rów I	43	iłowiec	3.1	435	0.37	9.8	1.00	9.8	0.04	0.04	316	32		

Tabela (Table) 1 cd.

Odwiert/odsłonięcie <i>Well/outcrop</i>	Głębokość [m] lub nr próbki <i>Depth [m] or sample No.</i>	Stratygrafia <i>Stratigraphy</i>	Litostratygrafia <i>Lithostratigraphy</i>	Litologia <i>Lithology</i>	TOC [% wag.] <i>[wt. %]</i>	T_{\max} [°C]	S_1	S_2	S_3	S_2/S_3	PI	HI	OI	
Wilków 1	567.8	sylur-landower <i>Silurian-Landover</i>	warstwy ciekockie <i>Ciekoty Beds</i>	iłowiec	0.83		0.03	0.04						
Wilków 1	577.8			iłowiec	1.39		0.00	0.01						
Gałęzice 3	233.0	karbon-wizen <i>Carboniferous-Visean</i>	formacja z Zaręb <i>Zaręby Formation</i>	iłowiec	1.39	440	0.32	3.0	0.13	23.0	0.10	215	9	
Gałęzice 3	306.1			iłowiec	0.90	439	0.23	2.1	0.16	0.13	13.0	0.10	231	18
Jablonna IG 1	51.6			iłowiec	3.9	432	0.15	7.9	0.34	0.34	23.1	0.02	199	9
Jablonna IG 1	54.2	karbon-turmej <i>Carboniferous-Tournaisian</i>	formacja z Zaręb <i>Zaręby Formation</i>	iłowiec	4.9	423	0.13	8.7	0.46	18.9	0.01	178	9	
Kowala rów I	255			iłowiec	2.1	436	0.01	1.94	1.39	1.4	0.01	0.01	93	67
Zaręby IG 3	86.4			iłowiec	3.8	435	0.72	16.5	0.23	0.23	71.6	0.04	436	6
Zaręby IG 3	124.5			iłowiec	2.5	435	0.30	7.8	0.34	23.1	0.04	316	14	
Jaworzna IG 1	367.1	perm-cechsztyl <i>Permian-Zechstein</i>	wapień cechsztyński <i>Zechstein Limestone</i>	wapień	1.88	444	0.50	6.1	0.18	33.8	0.08	323	10	
Jaworzna IG 1	371.1			wapień	1.75	443	0.46	5.9	0.19	0.19	31.1	0.07	337	11
Jaworzna IG 1	374.3			wapień	1.86	444	0.53	5.7	0.07	0.07	81.6	0.08	307	4
Łączna Zaszosie IG 1	455.6			wapień	1.15	443	0.36	2.4	0.20	12.2	0.13	211	17	
Łączna Zaszosie IG 1	458.3			wapień	1.94	444	0.48	6.2	0.17	36.4	0.07	319	9	
Tumlin Podgrodzie IG 1	396.5			wapień	1.23	443	0.36	2.6	0.18	14.6	0.12	213	15	
Tumlin Podgrodzie IG 1	400.5			wapień	1.92	444	0.48	6.0	0.16	37.5	0.07	313	8	
Tumlin Podgrodzie IG 1	413.7			wapień	1.23	444	0.34	2.7	0.21	12.9	0.11	220	17	

TOC – całkowita zawartość węgla organicznego; T_{\max} – temperatura maksimum pików S_1 ; S_1 – zawartość wolnych węglowodorów (mg HC/g skały); S_2 – szczytkowy potencjał genetyczny (mg HC/g skały); S_3 – zawartość CO_2 (mg CO_2 /g skały); PI – wskaźnik produktywności = $S_1/(S_1 + S_2)$; HI – wskaźnik wodorowy (mg HC/g TOC); OI – wskaźnik tlenowy (mg CO_2 /g TOC); f. – formacja; G. – Gór.
 TOC – total organic carbon; T_{\max} – temperature of maximum of S_2 peak; S_1 – oil and gas yield (mg HC/g rock); S_2 – residual hydrocarbon potential (mg HC/g rock); S_3 – residual hydrocarbon potential (mg HC/g rock); PI – production index = $S_1/(S_1 + S_2)$; HI – hydrogen index (mg HC/g TOC); OI – oxygen index (mg CO_2 /g TOC); iłowiec – claystone; wapień – limestone.