

## **Elementy systemu naftowego Karpat**



**Irena Matyasik, Grzegorz Leśniak, Piotr Such**

# **Elementy systemu naftowego Karpat**

**Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy**

---

**2015**

**Redakcja naukowa:**

Maria Ciechanowska  
Wiesława Urzędowska  
Jacek Jaworski  
Jan Lubaś  
Piotr Such

**Wydawca:**

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków

**Redaktor wydania:** Agnieszka J. Kozak

**Korekta:** Anna Szczygieł

**Skład i łamanie, DTP:** Paweł Noszkiewicz

**Zdjęcie na okładce:** Leszek Jankowski

**Druk i oprawa:**

Drukarnia K&K reklama i poligrafia  
ul. Ostatnia 22  
31-444 Kraków

**Nakład:** 150 egz.

**Copyright © 2015 INiG – PIB Kraków, ul. Lubicz 25A, Poland**

**ISSN 2353-2718**

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej publikacji nie może być, bez uprzedniej pisemnej zgody wydawcy, gromadzona w systemach zbierania informacji, transmitowana lub reprodukowana, włączając w to fotokopie, fotografie, zapis magnetyczny lub inny.

Prenumeratę i wysyłkę prac naukowo-badawczych oraz materiałów informacyjnych prowadzi redakcja.





# Spis treści

<b>Streszczenie</b> .....	8
<b>Abstract</b> .....	9
<b>Rozdział I.</b>	
<b>Potencjalne skały macierzyste w Karpatach Zewnętrznych</b> .....	10
<b>Wstęp</b> .....	10
<b>Jednostka śląska</b> .....	11
<b>Jednostka skolska</b> .....	33
<b>Wycieki węglowodorów w rejonie tzw. melanży tektonicznych jako ślady migracji węglowodorów</b> .....	38
<b>Charakterystyka genetyczna próbek z melanży tektonicznych z poszczególnych lokalizacji</b> .....	51
<b>Literatura</b> .....	61
<b>Rozdział II.</b>	
<b>Ślady migracji węglowodorów – drogi migracji</b> .....	65
<b>Wstęp</b> .....	65
<b>Obserwacje na rdzeniach wiertniczych</b> .....	65
<b>Badania terenowe</b> .....	67
<b>Opis odsłoneń</b> .....	72

---

<b>Podsumowanie</b> .....	84
<b>Tablice (I – XVII)</b> .....	87
<b>Literatura</b> .....	104
<b>Rozdział III.</b>	
<b>Skały zbiornikowe</b> .....	105
<b>Wstęp</b> .....	105
<b>Baza danych</b> .....	105
<b>Metody analizy</b> .....	109
<b>Klasy podobieństwa</b> .....	111
<b>Wydzielenie klas podobieństwa i GHU</b> .....	111
<b>Nowe spojrzenia na parametry filtracyjne skał o niskiej przepuszczalności i skał typu <i>tight</i></b> .....	115
<b>Podsumowanie</b> .....	118
<b>Literatura</b> .....	119

---

# Elementy systemu naftowego Karpat

## Streszczenie

W pracy przedstawiono elementy systemu naftowego Karpat – skały macierzyste, drogi migracji oraz skały zbiornikowe. Scharakteryzowano również wybrane ropy naftowe.

Opisano uważane za podstawowe skały macierzyste Karpat, tj. warstwy menilitowe i warstwy istebniańskie. Cenną zaletą badań tych skał jest ocena środowiska sedymentacji osadów uzyskiwana z chromatograficznych oznaczeń frakcji nasyconej bituminów, dla której określono dystrybucję n-alkanów i izoprenoidów. Analizowano płytki cienkie z rdzeni wiertniczych i odsłoneń powierzchniowych reprezentujących wszystkie potencjalne skały zbiornikowe oraz każdy typ piaskowców – od dolnej kredy do oligocenu.

Na podstawie badań laboratoryjnych i terenowych określono możliwe ścieżki migracji węglowodorów w Karpatach oraz ich powiązanie ze strefami tektonicznymi.

Rezultaty badań właściwości zbiornikowych wykazują, że parametry zbiornikowe i filtracyjne, pomimo skomplikowanej struktury przestrzeni porowej i zróżnicowanej historii diagenety, są dość zunifikowane. Autorzy dokonali klasyfikacji własności zbiornikowych, posługując się jednostkami hydraulicznymi – GHU. W klasyfikację tę włączono również skały zbiornikowe o niskiej przepuszczalności typu *tight*. Stwierdzono, że jedynym parametrem, który w sposób jednoznaczny wydziela klasy, jest średnica progowa.

Dla średnic poniżej 4  $\mu\text{m}$  przepuszczalność jest charakterystyczna dla złóż typu *tight*. Badania potwierdziły znaczącą rolę systemu szczelin. Miększe kompleksy skał typu *tight* mogą stać się złożami opłacalnymi w eksploatacji.

---

## Abstract

In the study new elements of Carpathians Petroleum System of – Menilite beds and Istebna beds, migration pathways and reservoir rocks were presented. Also selected types of oil were characterized.

Considered as main source rocks in Carpathians i.e. Menilites and Istebna beds were characterized. The advantage of these studies is the evaluation of sedimentation environment of deposits based on column chromatography analysis of saturated fractions of bitumens for which the distribution of n-alkanes and isoprenoids were determined. Thin sections from the core material and outcrops representing all potential reservoir rocks and all types of sandstones occurring in Carpathians of Cretaceous to Oligocen age were analyzed.

Based on laboratory and field research, possible hydrocarbons migration pathways in Carpathians in relation with tectonic zones were determined.

The results of reservoir properties analyze show that reservoir and filter parameters, despite their complicated structure and varied history of diagenesis, are quite unified. The authors performed reservoir properties classification with the use of hydraulic units (GHU). This classification also included “tight” reservoir rocks revealing low permeability.

It was found that the only parameter which clearly separates classes is the threshold diameter. For diameters  $< 4 \mu\text{m}$  permeability is typical for “tight” deposits. The study confirmed a significant role of fracture system. The thick complexes of “tight” rock can become hydrocarbons deposits of economic viability.

# Rozdział I.

## Potencjalne skały macierzyste w Karpatach Zewnętrznych

IRENA MATYASIK

### Wstęp

Jakkolwiek znane są i opisane w wielu pracach akumulacje węglowodorów występujące w różnych strukturach fałdowych w Karpatach Zewnętrznych oraz skały zbiornikowe dla tych akumulacji, to wciąż jednak istnieje wiele niewiadomych związanych ze źródłami zasilania dla rop zakumulowanych w jednostkach śląskiej, skolskiej czy dukielskiej. Złoża ropy naftowej w jednostce śląskiej obecne są w piaskowcach istebniańskich, ciężkowickich, śródmenilitowych piaskowcach magdaleńskich i krośnieńskich, a w jednostce dukielskiej – w piaskowcach cergowskich. Niektóre akumulacje węglowodorów w jednostce dukielskiej (dukielsko-michowskiej) wiążą się również z mocno spękanymi seriami łupkowymi, tzw. warstwami grybowskimi [8]. W jednostce skolskiej większość złóż ropy naftowej występuje w piaskowcach śródmenilitowych-kliwskich.

Jednym z ważniejszych elementów systemu naftowego, którego rozpoznanie ma ogromne znaczenie w poprawnej jego interpretacji, obok skał macierzystych, zbiornikowych i uszczelniających jest system migracji, który w pasach fałdowo-nasuwczych ma charakter migracji rozproszonej [1, 15]. Dyspersja węglowodorów i ich akumulacja jest uzależniona od dystrybucji facji, ich geometrii oraz stylu tektonicznego. Zjawiska zaburzające te elementy nie sprzyjają formowaniu się długich stref migracji. W takich układach geologicznych dominują relatywnie krótkie, lateralne i wertykalne drogi migracji. Dodatkowo występuje problem remigracji podczas późniejszych ruchów tektonicznych i reaktywacji lub tworze-

nia nowych uskoków [9]. Obecnie wiadomo, że niektóre złoża w karpackich jednostkach tektonicznych zostały zdegradowane, a część z nich powtórnie dopełniona. Dowodem na istnienie takich zjawisk są wyniki badań składu molekularnego rop naftowych, zwłaszcza w zakresie niskocząsteczkowych składników, które wyraźnie wskazują na obecność rop pochodzących przynajmniej z dwóch epizodów napełniania [24]. Dla oceny charakteru geochemicznego rop naftowych wykonano wiele badań biomarkerów, pozwalających poznać genezę złóż. Tam, gdzie było to możliwe z uwagi na dostępność rdzeni bądź reprezentatywnych próbek pochodzących z odsłoneń powierzchniowych, prowadzono badania genetyczne dla potencjalnych skał macierzystych.

## Jednostka śląska

W jednostce śląskiej wśród dobrych skał macierzystych wyróżniają się warstwy menilitowe oligocenu, o miąższości efektywnej od 30 do 150 m [7, 14]. Warstwy menilitowe należą do najlepiej rozpoznanych pod względem macierzystości utworów fliszowych, ponieważ oprócz penetracji otworami do 3000 m można je było obserwować w licznych odsłonięciach powierzchniowych i w tzw. oknach tektonicznych [6]. W ostatnich latach wykonano wiele badań na próbkach powierzchniowych, w czym duży udział mają: Piotr Dziadzio, Leszek Jankowski oraz Irena Matyasik [16, 17, 20, 21, 23, 26].

Rozwiązanie problematyki genezy i akumulacji węglowodorów basenu strukturalnego Karpat o złożonej historii geologiczno-termicznej skał macierzystych, które mogły przynajmniej dwukrotnie wchodzić w strefy generacji w oknie ropnym, jest trudnym zadaniem. Kolejne rozwiązania z zakresu tego zagadnienia oparte są na założeniach, z których najistotniejsze dotyczą rozkładu przestrzennego miąższości efektywnych skał macierzystych i rozkładu paleotemperatur [11, 12, 29, 30].

W jednostce śląskiej warstwy menilitowe, dla których ilość danych do ich charakterystyki jest największa, występują powyżej margli globigerynowych. W rejonie Rudawki Rymanowskiej zostały one podzielone na cztery zasadnicze poziomy. W samym spągu występują rogowce menilitowe – miąższość około 10 m, powyżej nich obecne są typowe brunatne łupki menilitowe o miąższości ok. 35 m. Środkowa część to przeławicające się wzajemnie szare, czarne łupki i piaskowce o miąższości rzędu 60 m, a najwyższa część miąższości – rzędu 40 m – to typowe liściaste łupki menilitowe [13]. Piaskowce towarzyszące serii menilitowej należą do typu piaskowców cergowskich, które na spękaniach często zawierają ślady ropy.





Największe miąższości tych piaskowców, tkwiących w łupkach menilitowych, a podścielonych serią margli podcergowskich, obserwuje się w centralnej części jednostki dukielskiej. Są to jasne piaskowce grubo- i bardzo gruboławicowe, od drobno- do grubo- i bardzo gruboziarnistych. Gdy występują w cienkich ławicach, są mocniej zdiagenezowane i niekiedy wykazują niebieskawą barwę.

Powyżej serii warstw menilitowych obecna jest tzw. seria przejściowa między typowymi warstwami menilitowymi a warstwami krośnieńskimi, o miąższości ok. 120 m (rejon Rudawki Rymanowskiej). Jej charakterystyczna cecha to występowanie kilku poziomów syderytowych.

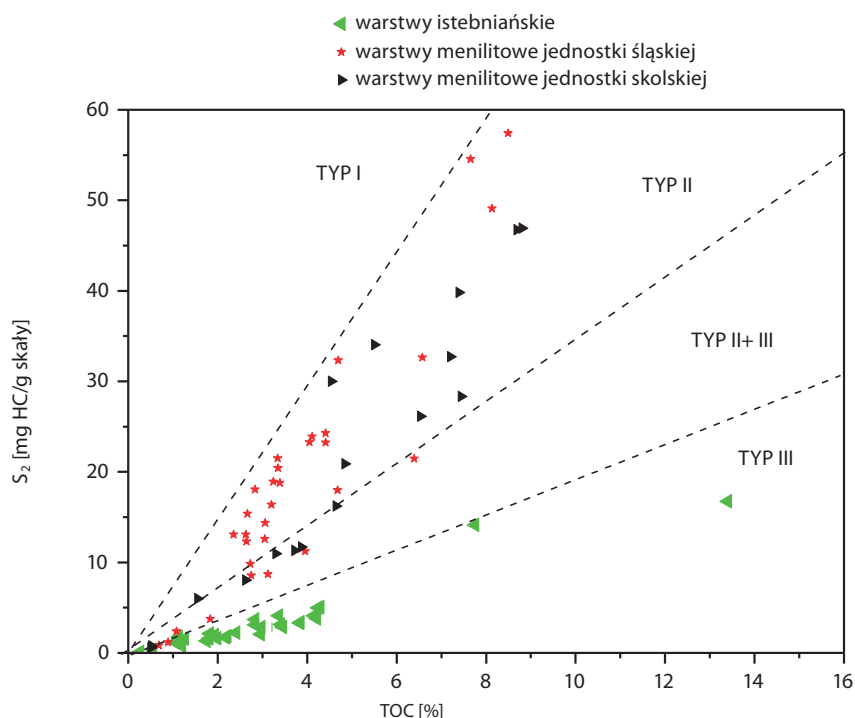
Warstwy menilitowe z powodu ich znanej i niekwestionowanej wysokiej macierzystości od dawna stanowią obiekt zainteresowania geologów i geochemików (nie tylko w Polsce). W miarę pozyskiwania nowego materiału rdzeniowego badania są kontynuowane i weryfikowany jest pogląd dotyczący warunków ich sedymentacji czy alimentacji materiału osadowego w różnych częściach basenu karpackiego. W niniejszej monografii podjęto próbę zsyntezowania dotychczasowej wiedzy o warstwach menilitowych dotyczącej zasobności w substancję organiczną typu kerogen i charakteru genetycznego, z wykorzystaniem składu biomarkerów, które to cechy obok składu izotopowego są najbardziej przydatne dla celów korelacyjnych [11, 12, 25]. Uznając, że rejonem najbardziej interesującym dla celów korelacyjnych w układzie skała macierzysta–ropa naftowa, przy założeniu krótkich dróg migracji, będą te obszary, w których są zidentyfikowane akumulacje, w niniejszej pracy charakterystyką genetyczną objęto głównie rejon fałdu Iwonicza, Bóbrki–Rogów i Potoka, gdzie w elementach fałdowych występują złoża ropy naftowej (rysunek 1.1).

Zasobność w substancję organiczną warstw menilitowych w jednostce śląskiej jest zmienna w szerokim zakresie i dla próbek reprezentatywnych, przedstawianych w tej monografii, wynosi od 0,89% do 7,65% TOC, z czego znaczną część stanowi węgiel kerogenowy, wyrażony poprzez wartość parametru  $S_2$  (potencjał rezydualny) z analizy pirolitycznej Rock-Eval (rysunki 1.2 i 1.3).

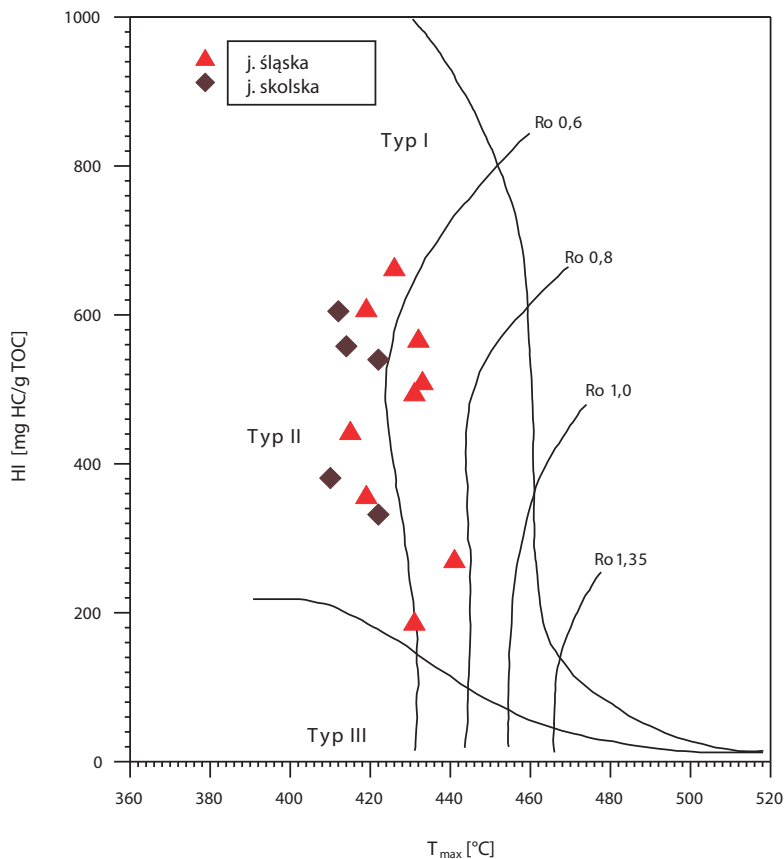
W jednostce śląskiej warstwy te zalegają na różnych głębokościach, co nie ma większego wpływu na poziom przeobrażenia termicznego. Na ogół ich dojrzałość termiczna jest w zakresie wczesnej fazy procesów termokatalitycznych i tylko nieliczne odsłonięcia powierzchniowe pokazują, że w niektórych rejonach warstwy te przeszły przez główną fazę generowania węglowodorów ciekłych [10, 16, 22]. Warstwy te, po bliższym przeanalizowaniu kilkudziesięciu profili wierceń, okazują się mieć różny skład biomarkerów, co jest niewątpliwie implikowane zarówno zmiennymi warunkami sedymentacji osadów, jak i samym typem dostarczanej materii organicznej. W profilu odwiertu Draganowa-1, usytuowanym najbliżej złoża ropy naftowej na fałdzie Iwonicza, warstwy menilitowe scharakteryzowano

w interwale głębokościowym od 427 do 850 m, gdzie potencjał genetyczny  $S_1+S_2$  osiągał wartości do 58 mg HC/g skały (tabela 1.1), co według klasyfikacji geochemicznej Espitalie kwalifikuje je do bardzo dobrych skał macierzystych o charakterze ropnym [3, 5].

O preferencjach generowania węglowodorów ropnych świadczą: wysoki wskaźnik wodorowy HI, w zakresie od 122 do 713 mg HC/g TOC, przy jednocześnie niskim wskaźniku tlenowym OI, w zakresie od 0 do 15 mg  $CO_2/TOC$ . W nowo odwierconym otworze Dukla-1 warstwy te cechuje nieco wyższy stopień przeobrażeń termicznych, bo parametr  $T_{max}$  na głębokości 4320 m osiąga wartość 442°C, co odpowiada głównej fazie procesów generowania węglowodorów ciekłych. Badania pirolityczne Rock-Eval wykonane dla próbek okruchowych wskazują na obecność II typu kerogenu (HI = 206–302 mg HC/g TOC). Z punktu widzenia właściwości generacyjnych warstwy menilitowe zalegające w tej części Karpat na głębokości 4190–4320 m spełniają kryteria generacyjne, by móc je traktować jako źródło występującej tam ropy naftowej.



Rys. 1.2. Diagram oceny potencjału generacyjnego warstw menilitowych jednostek śląskiej i skolskiej na tle warstw istebniańskich jednostki śląskiej

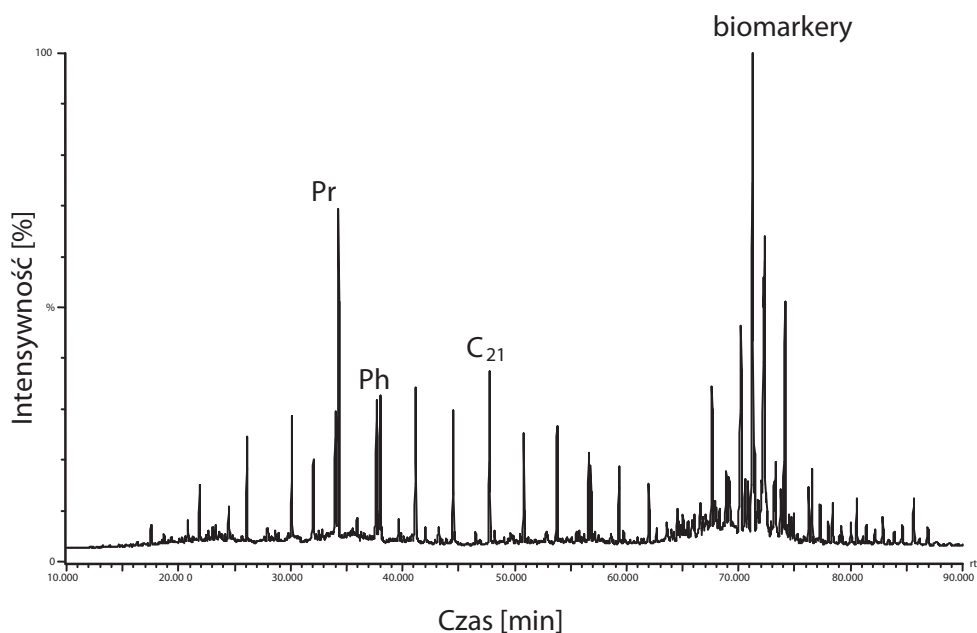


Rys. 1.3. Diagram klasyfikacji typu kerogenu reprezentatywnych próbek warstw menilitowych jednostek śląskiej i skolskiej na podstawie współzależności wskaźników HI i  $T_{max}$

Z warstw menilitowych w odwiercie Draganowa-1 wyekstrahowano duże ilości substancji bitumicznej (ESO w zakresie od 1790 do 4830 ppm). W utworach tych stwierdzono ponadto niewielką zawartość kwasów humusowych i wolnej siarki. W bituminach przeważają związki żywiczne, stanowiące ok. 45% w składzie grupowym, co przy równowadze pomiędzy węglowodorami i heterozwiązkami świadczy o ich syngenetyczności i niskim stopniu przeobrażenia substancji organicznej. W jednym z ostatnio odwierconych otworów w tej części Karpat – Dukla-1 – warstwy menilitowe zalegające w interwale 4200–4355 m

wykazują nieco wyższy stopień dojrzałości termicznej, odpowiadający głównej fazie procesów termokatalitycznych. Z tego poziomu badania wykonano w większości na próbkach okruchowych, ale ich cechy genetyczne są bardzo zbieżne z wynikami badań uzyskanymi dla warstw menilitowych z próbek pobranych z odsłoneń powierzchniowych i tych z odwiertu Draganowa-1 z głębokości 427–850 m, zatem można uznać ich reprezentatywność dla tej serii.

Szczegółowe informacje o środowisku sedymentacji osadów można czerpać z badań chromatograficznych frakcji nasyconej, dla której określono dystrybucję n-alkanów oraz izoprenoidów. Wykazały one przewagę związków izoprenoidowych nad n-alkanowymi, co wynika przede wszystkim z niskiej dojrzałości termicznej substancji bitumicznej. Na morski typ substancji organicznej wskazuje skład węglowodorów nasyconych, wśród których maksimum przypada w zakresie węglowodorów niskocząsteczkowych, a wskaźnik Pr/Ph – pristan/fitan sugeruje występowanie utleniających warunków środowiska depozycji tych osadów (Pr/Ph w zakresie 1,05–2,29) (tabela 1.1, rysunek 1.4).



Rys. 1.4. Chromatogram frakcji nasyconej ekstraktu bitumicznego warstw menilitowych jednostki śląskiej, reprezentowanego przez próbkę z odwiertu Draganowa-1 ilustrujący przewagę izoprenoidów nad n-alkanami (Pr – pristan, Ph – fitan, C<sub>21</sub> – n-alkan)

Tabela I.1. Parametry geochemiczne próbek warstw menilitowych jednostek śląskiej i skolskiej

Otwór/ powierzchn.	Głęb.	Piróliza Rock-Eval						n-alkany					
		TOC	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	HI	OI	T <sub>max</sub>	Pr/Ph	Pr/nC <sub>17</sub>	Ph/nC <sub>18</sub>	C <sub>max</sub>	CPI
jednostka śląska													
Dr-1	845,5	2,63	0,53	13,08	0,25	497	10	431	1,94	1,76	0,96	21	1,2
D-1	4320,0	3,83	1,3	10,79	0,67	282	17	442	2,04	0,74	0,38	16	1,10
Wernejówka	odst.	2,98	0,48	8,16	0,9	273	184	441	1,43	0,89	0,64	16	0,96
Rudawka Rym.	odst.	5,19	1,31	26,55	0,31	512	6	433	2,29	1,88	1,01	17	1,16
Rudawka Rym.	odst.	16,01	4,19	91,12	0,35	569	2	432	2,01	2,12	1,19	17	1,24
Trześniów	odst.	5,22	1,29	34,73	0,52	665	10	426	1,66	2,62	1,54	18	0,91
K-6K	906,8	3,35	0,42	20,42	1,14	610	34	419	1,05	4,6	3,31	18	0,81
Dobrucowa	odst.	7,12	0,47	39,37	4,4	445	68	415	1,19	1,13	1,02	17	1,09
Bóbrka	odst.	1,96	0,05	3,7	2,11	189	108	431	0,68	2,25	2,44	21	1,12
Bóbrka	odst.	3,77	0,21	13,55	1,52	359	40	419	0,66	2,43	3,73	21	1,9

Otwór/ powierzchn.	Głęb.	Piróliza Rock-Eval					n-alkany						
		TOC	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	HI	OI	T <sub>max</sub>	Pr/Ph	Pr/nC <sub>17</sub>	Ph/nC <sub>18</sub>	C <sub>max</sub>	CPI
jednostka skolska													
H-1	297,2	7,39	1,72	39,81	1,2	558	27	414	1,12	6,04	3,12	21	0,91
Łodyna	odst.	7,44	0,29	28,33	2,5	381	34	410	0,74	4,89	5,17	21	1,18
BD-IG1	3090,7	2,81	0,71	15,19	0,95	540	19	422	1,44	2,2	1,1	18	2,03
Wańkowa	odst.	11,04	1,79	66,74	1,54	605	14	412	1,34	5,91	1,99	18	2,02
Łodyna-90K	628,0	16,68	3,82	88,65	1,32	531	8	407	1,29	1,70	1,65	21	1,55
P-1	4730,0	3,30	1,25	10,96	0,13	332	4	422	1,7	2,67	1,18	18	1,11

Głęb. [m] – głębokość,

TOC [%] – zawartość węgla organicznego,

S<sub>1</sub> [mg HC/g skały] – ilość wolnych węglowodorów z pirolizy,

S<sub>2</sub> [mg HC/g skały] – ilość węglowodorów uwolnionych ze skały w wyniku krakingu kerogenu,

S<sub>3</sub> [mg CO<sub>2</sub>/g skały] – ilość ditlenku węgla uwolnionego w wyniku pirolizy skały,

HI [mg HC/g TOC] – wskaźnik wodorowy,

OI [mg CO<sub>2</sub>/g TOC] – wskaźnik tlenowy,

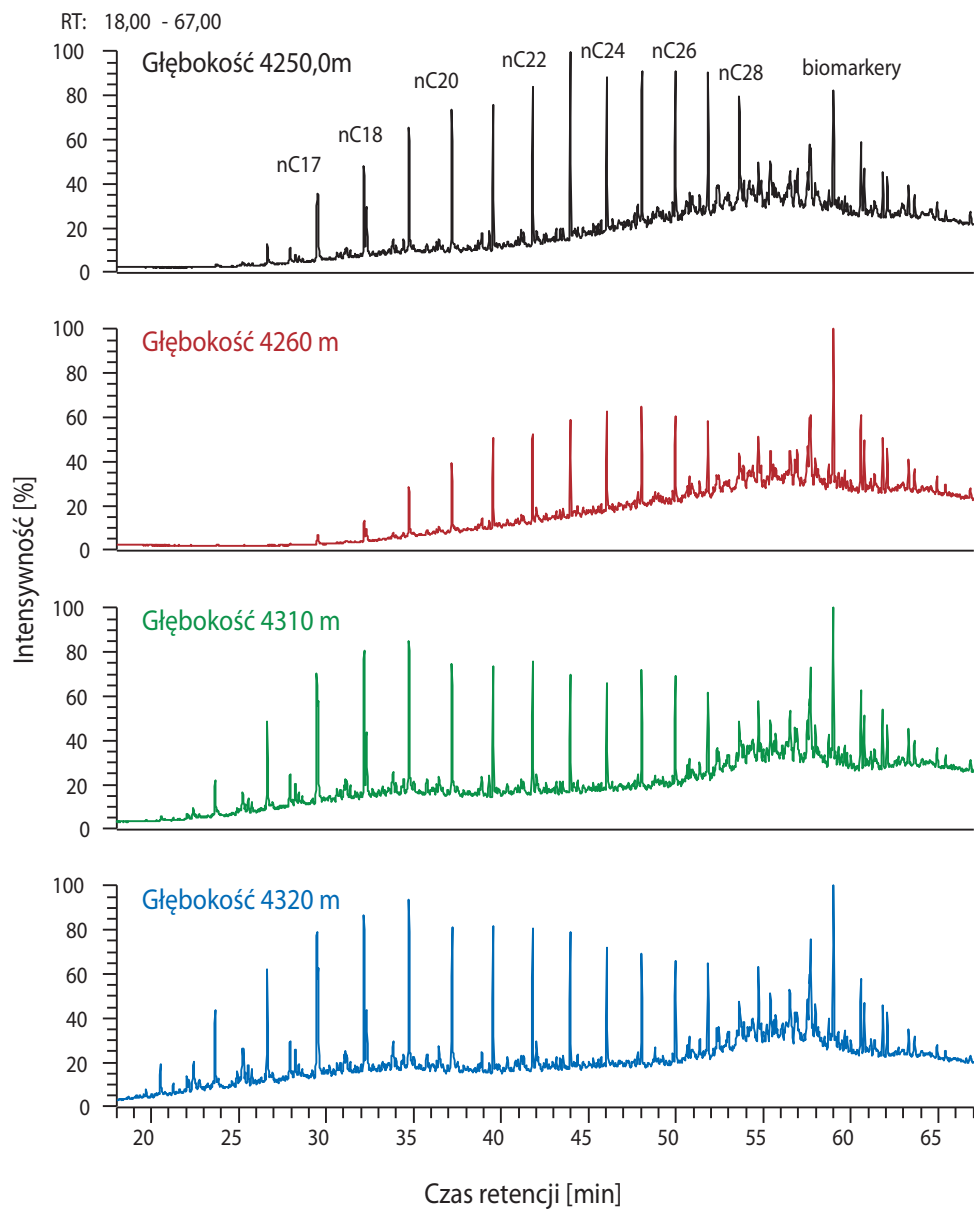
T<sub>max</sub> [°C] – wskaźnik stopnia przeobrażenia termicznego substancji organicznej (temperatura, w której w wyniku krakingu kerogenu następuje najintensywniejsze uwalnianie węglowodorów),

Pr – pristan,

Ph – fitan,

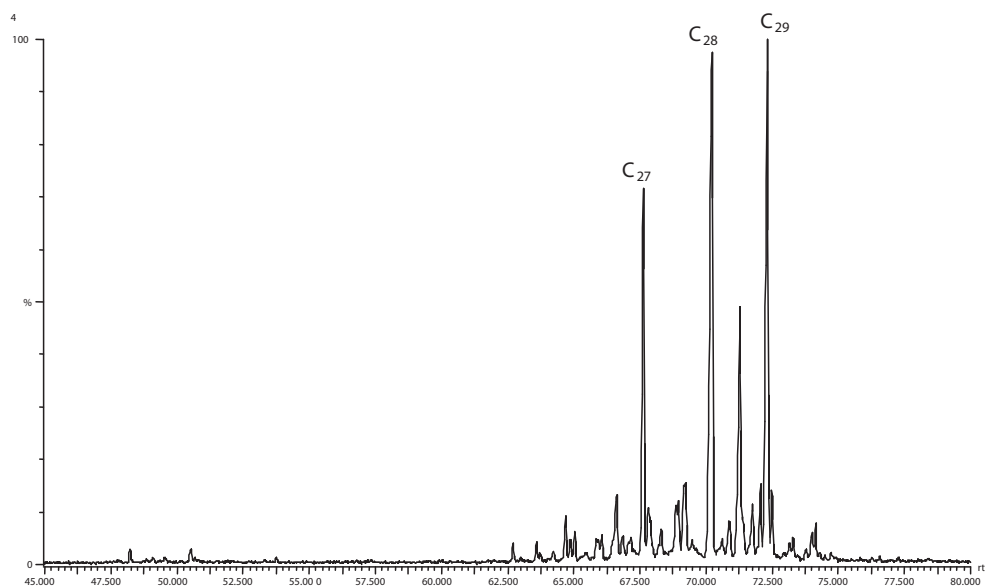
C<sub>max</sub> – n-alkan dominujący w dystrybucji węglowodorów nasyconych,

CPI =  $[(C_{17} + C_{19} + \dots + C_{27} + C_{29}) + (C_{19} + C_{21} + \dots + C_{29} + C_{31})] / 2(C_{18} + C_{20} + \dots + C_{28} + C_{30})$



Rys. 1.5. Skład węglowodorów frakcji nasyconej wydzielonej z ekstraktów bitumicznych warstw menilitowych z odwiertu Dukla-1 (4190,00–4320,00 m) ilustrujący zmieniający się zakres węglowodorów od nC14 do nC30

Analiza GCMS wykazała obecność biomarkerów z grupy steranów i hopanów o przewadze struktur świadczących o niskiej dojrzałości termicznej na głębokości 845,5 m (Draganowa-1), gdzie wśród steranów przeważały izomery 22 $\alpha\alpha\alpha$ R (rysunek 1.6), i nieco wyższej dojrzałości na głębokości 4320 m (Dukla-1), gdzie zdecydowanie dominowały struktury o konfiguracji  $\beta\beta$  (rysunek 1.7).

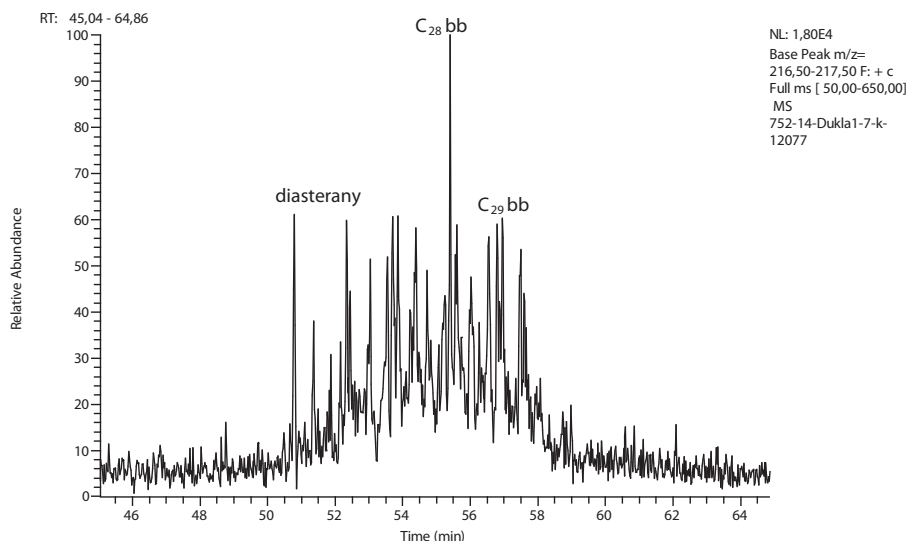


Rys. 1.6. Spektrogram masowy m/z 217 frakcji nasyconej ekstraktu bitumicznego warstw menilitowych jednostki śląskiej ilustrujący rozkład steranów (C<sub>27</sub> $\alpha\alpha\alpha$ C<sub>27</sub>R steran, C<sub>28</sub> $\alpha\alpha\alpha$ C<sub>28</sub>R steran, C<sub>29</sub> $\alpha\alpha\alpha$ C<sub>29</sub>R steran) (Draganowa-1)

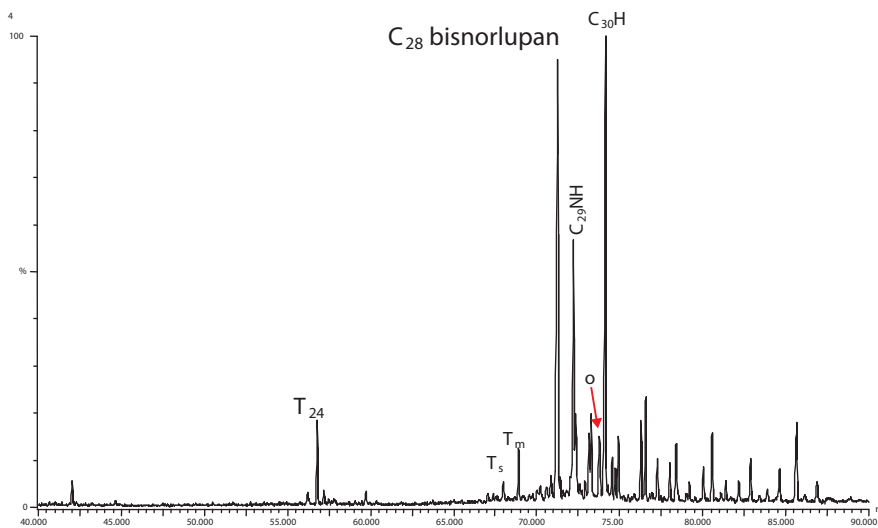
Obliczone na podstawie rozkładu hopanów wskaźniki dojrzałościowe także świadczą o niskim poziomie przeobrażeń termicznych na etapie diagenety na głębokości 845,5 m i o znacznie wyższej dojrzałości poniżej 4000 m (tabela 1.1).

W próbkach obecny był także oleanan i – w bardzo niskiej koncentracji – tricykliczne terpeny, co wskazuje na mieszaną substancję organiczną typu morsko-lądowego. O udziale lądowej materii w warstwach menilitowych świadczy ponadto obecność T<sub>24</sub>-tetracyklicznego terpeny, którego pochodzenie może być interpretowane jako terygeniczne [27, 32].

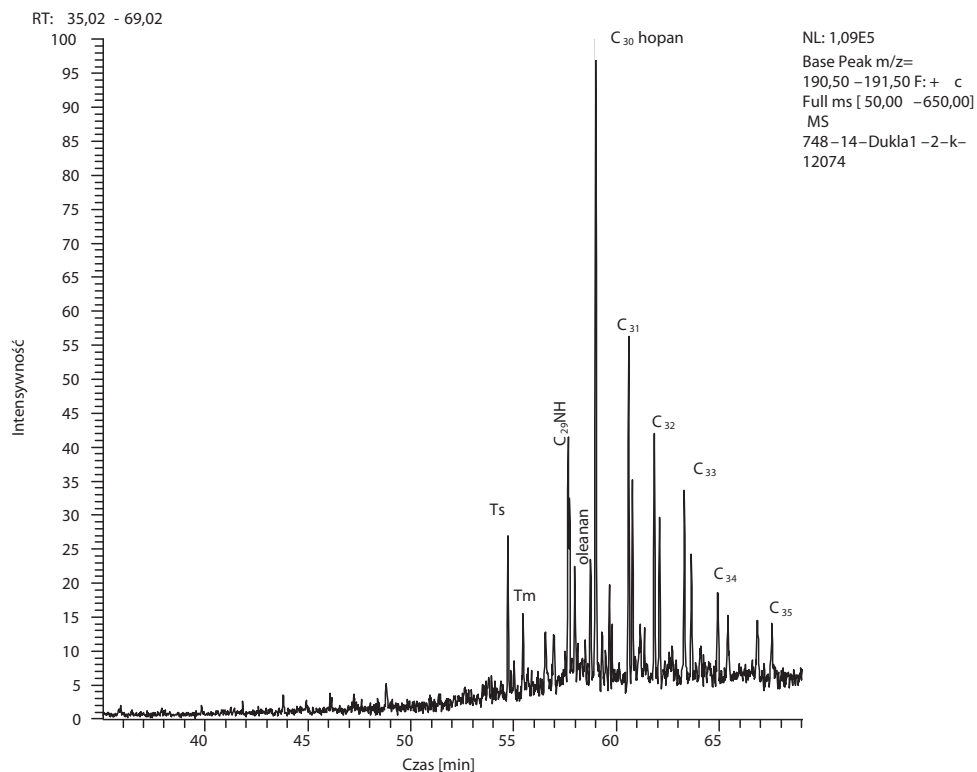




Rys. 1.7. Spektrogram masowy m/z 217 frakcji nasyconej ekstraktu bitumicznego warstw menilitowych jednostki śląskiej ilustrujący rozkład steranów na większej głębokości ( $C_{29}\beta\beta$  steran,  $C_{28}\beta\beta$  steran) (Dukla-1-gł. 4320 m)



Rys. 1.8. Spektrogram masowy m/z 191 frakcji nasyconej ekstraktu bitumicznego warstw menilitowych jednostki śląskiej z odwiertu Draganowa-1 ilustrujący rozkład hopenów ( $C_{30}H$  – homohopan,  $C_{29}NH$  – norhopan, o – oleanan,  $T_{24}$  – tetracykliczny terpen,  $C_{28}$  28,30-bisnorlupan)



Rys. 1.9. Rozkład biomarkerów z grupy tri- i pentacyklicznych terpenów m/z 191 we frakcji nasyconej ekstraktów bitumicznych z warstw menilitowych (głębokość 4320,0 m) z odwiertu Dukla-1

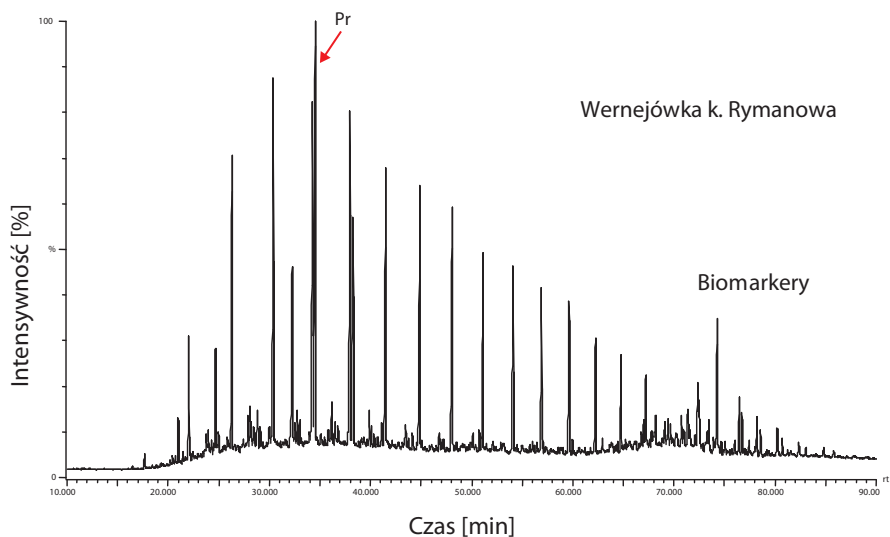
Cechą charakterystyczną warstw menilitowych w tej części Karpat fliszowych jest przewaga steranów C<sub>28</sub> nad pozostałymi steranami, sugerująca udział materiału organicznego pochodzącego z alg. Znamienna jest też wysoka zawartość prawdopodobnie C<sub>28</sub> norlupanu (zwłaszcza w Draganowej-1), którego obecność, obok oleananów, wskazuje na osady trzeciorzędowe deponowane w środowisku deltowym [2]. Związki lupanu mogą być często niezauważone, bowiem są one eluowane wspólnie z oleananami i często z nimi mylone [4]. Szczególnie wpływ środowiska deltowego daje się zauważyć w osadach obecnych w odwiercie Draganowa-1 na głębokości 845,5 m. We frakcji aromatycznej dominującym związkiem jest reten, którego występowanie dodatkowo świadczy o udziale materiału lądowego, konkretnie związanego z roślinami żywicującymi.

Warstwy menilitowe nie są identyczne pod względem składu biomarkerów we wszystkich elementach tektonicznych i nawet tylko w obrębie samej jednostki śląskiej można zaobserwować pewne różnice. Zmieniają się stosunki pristanu do fitanu (Pr/Ph) oraz wzajemne relacje specyficznych wskaźników odpowiedzialnych albo za warunki panujące podczas depozycji osadów, albo za specyfikę alimentacyjnego materiału źródłowego. Różnice uwidaczniają się w udziale tych związków, które odpowiadają za substancję typu lądowego, głównie żywic. W mniejszym stopniu w tym przypadku na skład biomarkerów mają wpływ procesy przeobrażeń termicznych, ponieważ większość próbek nie przekroczyła głównej fazy okna ropnego ( $R_o < 0,9\%$ ).

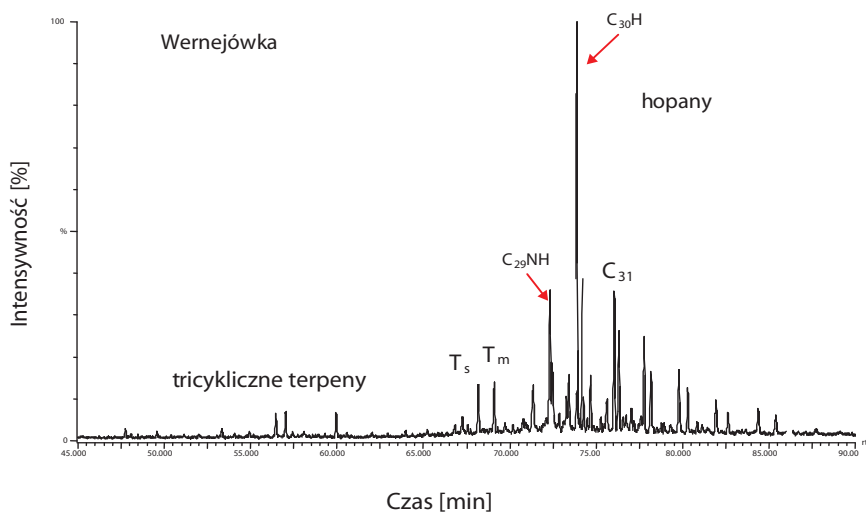
Oprócz próbek z profili wierceń badano także próbki warstw menilitowych pobranych z odsłoneń powierzchniowych. Wykazano przydatność takich próbek do charakterystyki geochemicznej [21], bowiem tzw. efekty wietrzenia nie wpływają znacząco na zasadnicze cechy genetyczne, w tym do oceny potencjału generacyjnego. Próbką powierzchniową reprezentującą jednostkę śląską była m.in. próbka pochodząca z Wernejówki k. Rymanowa, która odznaczała się nieco wyższym poziomem dojrzałości termicznej ( $T_{max} = 441^\circ\text{C}$ ), przy zachowaniu podobnych cech genetycznych. Dojrzałość próbki z tego odsłoneńca była równoważna próbkom charakteryzowanym na głębokości 4320 m. Zatem zapis GC frakcji nasyconej nie pokazuje już takiej dominacji izoprenoidów nad n-alkanami, ale biomarkery występują w znaczących ilościach, co jest widoczne w końcowym zakresie chromatogramu (rysunek 1.10).

Na podstawie analizy biomarkerów w próbce reprezentującej tę strefę jednostki śląskiej stwierdzono wyższy udział substancji morskiej niż np. w rejonie fałdu Iwonicza (Draganova-1 czy Dukla-1), co odzwierciedla procentowy skład steranów ( $C_{27}:C_{28}:C_{29} = 35:32:33$ ), obecność tricyklicznych terpenów (rysunki 1.11, 1.12) i brak retenu.

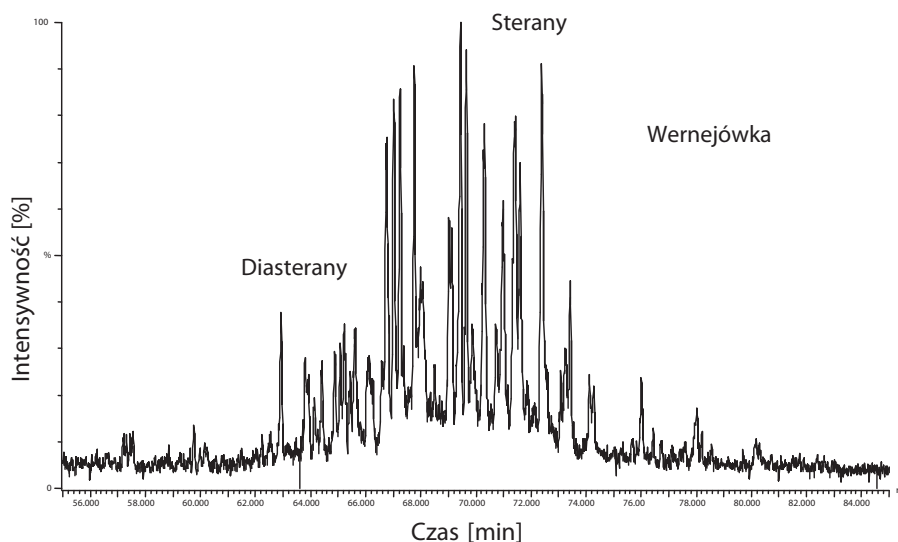
Warstwy menilitowe z kolejnej strefy o odkrytych złożach węglowodorowych, z fałdu Potoka, oceniono genetycznie zarówno na bazie próbek odsłaniających się na powierzchni, jak i odpowiadających im. charakterem geochemicznym próbek pochodzących z wierceń (np. Krościenko-6K). Probki powierzchniowe pobrano z różnych lokalizacji: z zachodniej części fałdu Potoka – z rejonu Dobrucowej, jak i ze wschodniej – z Trześniowa i rejonu Iskrzyni. Zawartość ogólna TOC, określona z badań pirolitycznych, była na poziomie 3,5–7,12%, przy zawartości węgla kerogenowego od 15,57 do 39,37 mg HC/g skały (tabela 1.1). Pomimo wysokich wartości wskaźnika utlenienia próbki te pod względem właściwości generacyjnych wykazują dobrą jakość, o czym decyduje wysoki stosunek wodoru do węgla, co w badaniach pirolitycznych wyraża wskaźnik HI, przyjmujący w tym przypadku wysokie wartości: od 445 do 665 mg HC/g TOC (rysunek 1.3).



Rys. 1.10. Chromatogram frakcji nasyconej ekstraktu bitumicznego warstw menilitowych jednostki śląskiej rejonu Rymanowa (próbka powierzchniowa) reprezentujący próbkę o wyższej dojrzałości



Rys. 1.11. Spektrogram masowy  $m/z$  191 frakcji nasyconej ekstraktu bitumicznego warstw menilitowych jednostki śląskiej rejonu Rymanowa ilustrujący rozkład hopanów ( $C_{30}H$  – homohopan,  $T_s$  i  $T_m$  – trisnorhopany,  $C_{29}NH$  – norhopan,  $C_{31}$  – hopany SiR)

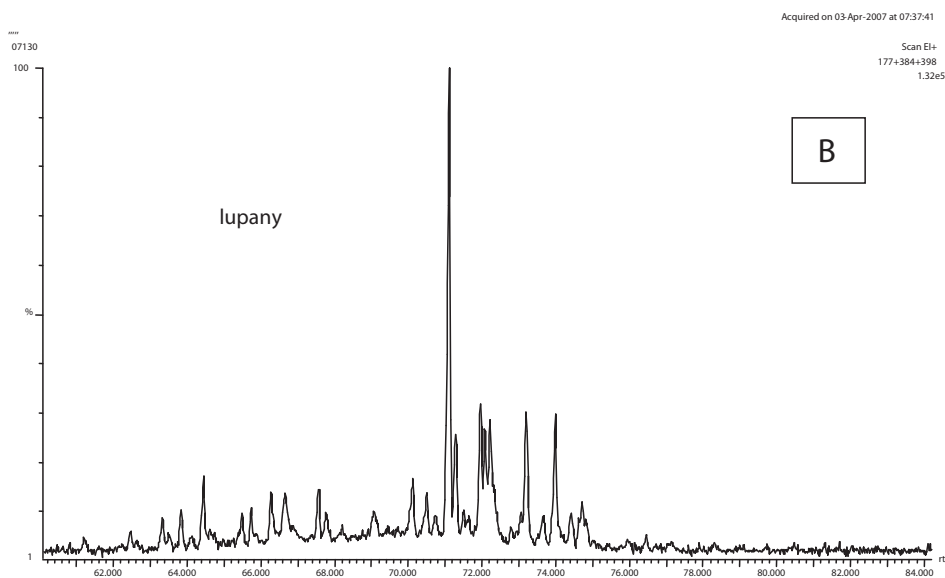
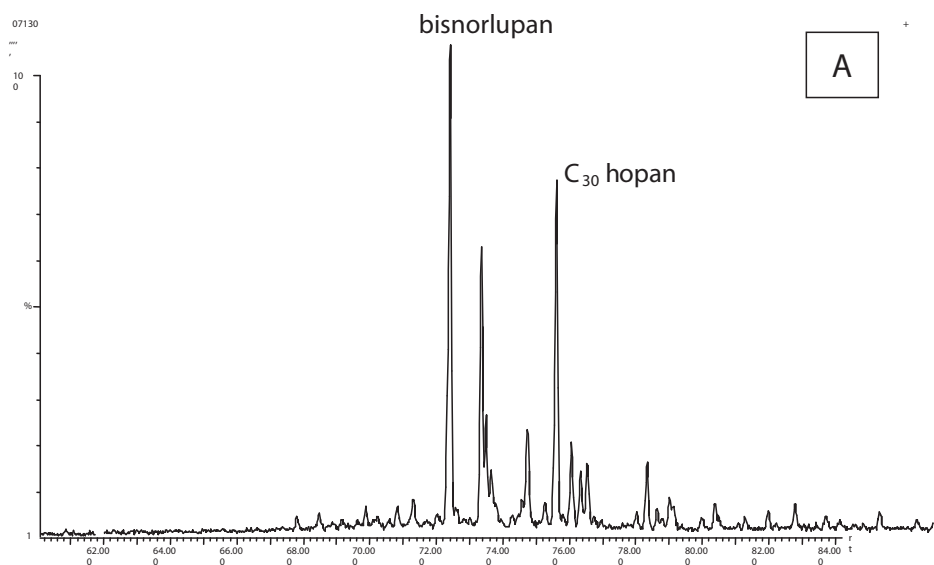


Rys. 1.12. Spektrogram masowy m/z 217 frakcji nasyconej ekstraktu bitumicznego warstw menilitowych jednostki śląskiej rejonu Rymanowa ilustrujący rozkład steranów ( $C_{27}\alpha\alpha\alpha C_{27}R$  steran,  $C_{28}\alpha\alpha\alpha C_{28}R$  steran,  $C_{29}\alpha\alpha\alpha C_{29}R$  steran)

Wśród węglowodorów nasyconych obserwuje się równowagę pomiędzy związkami o parzystej i nieparzystej liczbie węgli w cząsteczce, co daje w konsekwencji wartości wskaźników CPI bliskie 1,0. Występująca dwukrotna przewaga izoprenoidów Pr i Ph nad odpowiednimi n-alkanami świadczy o niskiej dojrzałości tej substancji bitumicznej. Stosunek Pr/Ph nieco powyżej 1,0 wskazuje na subtlenowe warunki depozycji osadów (tabela 1.1).

Spektrogram masowy m/z 191 ilustrujący rozkład pentacyklicznych terpenów nie pozwala na jednoznaczną identyfikację związków terpenowych, wśród których obok  $C_{30}$  hohanu występują związki należące do lupanów. Są to związki, które dowodzą obecności lądowej materii organicznej deponowanej w środowisku deltowym. Związki te można identyfikować, śledząc spektrogramy m/z 177, m/z 384 i m/z 398 [27]. Są to nieliczne próbki warstw menilitowych, gdzie  $C_{30}$  hohan jest w niższej koncentracji niż grupa lupanów (rysunek 1.13). Rozkład steranów, wśród których przeważają  $C_{29}$  sterany, wskazuje na niską dojrzałość, o czym świadczą obliczone wskaźniki oparte na izomerach sferycznych i optycznych.

Tricykliczne terpeny na spektrogramie masowym m/z 191 występują w śladowych ilościach.



Rys. 1.13. Obecność związków z grupy lupanów w warstwach menilitowych fałdu Potoka na spektrogramie hopanów m/z 191 (A) oraz specyficznych wybranych fragmentów dla lupanów: m/z 178+384+398 (B) – odwiert Krościenko-6K

Fracja aromatyczna, której w ogólnym składzie grupowym było poniżej 10%, w analizie GCMS wykazała małą przydatność do celów interpretacyjnych z uwagi na zbyt niskie koncentracje węglowodorów aromatycznych. Niemniej daje się zauważyć podwyższoną koncentrację retenu, charakterystycznego dla utworów menilitowych o niskiej dojrzałości – podobnie jak ma to miejsce w południowej części jednostki śląskiej (np. Draganowa-1).

W jednostce śląskiej, w rejonie Osobnicy i fałdu Bóbrki, próbki warstw menilitowych wykazują redukcyjne warunki środowiska depozycji osadów i zwiększony udział morskiej materii organicznej obok lądowej, co objawia się m.in. wyższą zawartością tricyklicznych terpenów i śladową zawartością oleananu (ol/C<sub>30</sub>H = 0,09) przy jednocześniej wysokiej zawartości retenu. W tym miejscu należy zaznaczyć, iż oleanan, który także odpowiada za obecność substancji lądowej, związany jest z roślinami kwiatowymi typu *Angiospermae*, natomiast reten należy kojarzyć z drzewami iglastymi żywicującymi. Większość próbek, bez względu na obecną głębokość pograżenia, posiada podobny stopień dojrzałości termicznej, na poziomie 0,5% Ro; jedynie próbki z odsłoneń powierzchniowych w rejonie Rymanowa cechuje nieco wyższa dojrzałość, odpowiadająca głównej fazie procesów termokatalitycznych.

Otrzymane wyniki badań biomarkerów warstw menilitowych jednostki śląskiej dowodzą, iż w tak złożonym tektonicznie rejonie karpackim analiza korelacyjna musi być prowadzona w ograniczonych blokach (fałdach), oddzielnie dla każdej wydzielonej grupy specyficznych znaczników, bowiem one mogą być kluczowe w zrozumieniu zmienności charakteru akumulowanych rop naftowych i śledzeniu kierunku migracji węglowodorów i napełniania pułapek złożowych.

W tym wydzieleniu dobrej jakości skały macierzyste rozpoznano głównie wśród dolnych warstw istebniańskich. Na fałdzie Potoka, który jest jednym z najdłuższych elementów tej części Karpat, wszystkie poznane serie stratygraficzne zawierają poziomy akumulacji węglowodorów ropnych lub gazowych. Największą liczbą próbek rdzeniowych dysponowano z fałdu Potoka i dzięki licznym odwiertom wykonanym w tej części Karpat najlepiej rozpoznano jednostkę śląską, a szczególnie warstwy istebniańskie. Na fałdzie Potoka zostały przewiercone warstwy istebniańskie górne, margle fukoidowe oraz warstwy istebniańskie dolne. Ocenę genetyczną przeprowadzono dla większości profili odwiertów zlokalizowanych wzdłuż fałdu Potoka, a także z rejonu fałdu Iwonicza, Bóbrki i Osobnicy. Warstwy istebniańskie stanowiły większość w przewierczanych profilach, lecz przy charakterystyce macierzystości skupiono się głównie na osadach ilasto-mułowcowych i łupkowych tego wydzielenia. W wielu profilach odwiertów stwierdzono występowanie anomalnych poziomów z wysoką zawartością TOC, które można traktować jako

dobrą skałą macierzystą, także do generacji ropy naftowej. Te podwyższone zawartości TOC dotyczą tylko poziomu dolnej części warstw istebniańskich, zalegających na ogół poniżej 2000 m.

Potencjał genetyczny rezydualny, określony poprzez parametr  $S_2$ , przyjmuje wartości w szerokim zakresie: od 0,89 mg HC/g skały w odwiercie Jaszczew-36 (górny poziom warstw istebniańskich) do 5,29 mg HC/g skały w odwiercie Potok-29. Należy podkreślić, iż powyższe wartości dotyczą tylko tych wybranych próbek, dla których przedstawiono w prezentowanej pracy charakterystykę biomarkerów. W pracach publikowanych [16, 19] i niepublikowanych (archiwum INiG – PIB i archiwum PGNIG S.A.) można znaleźć charakterystykę geochemiczną, w tym ocenę potencjału generacyjnego, wykonaną na dużej populacji próbek. W tej pracy skupiono się głównie na przedstawieniu cech genetycznych na bazie wyników uzyskanych ze składu biomarkerów.

Kerogen z warstw istebniańskich jednostki śląskiej wykazuje w większości próbek cechy typu III (humusowego) z domieszką typu II w głębszym poziomie zalegania [16, 18]. W składzie macerałowym przeważa składowa witrynitowa (ponad 60%), a egzynit, który uważany jest za materiał ropotwórczy, stanowi niewielki udział. Większość próbek z poziomu warstw istebniańskich charakteryzuje się wartościami wskaźnika wodorowego poniżej 200 mg HC/g TOC (rysunek 1.14). Ten typ kerogenu, ubogi w wodór, a o wyższym wskaźniku tlenowym (OI), posiada słabszą zdolność generacyjną dla ropy naftowej, natomiast może generować węglowodory gazowe i kondensatowe.

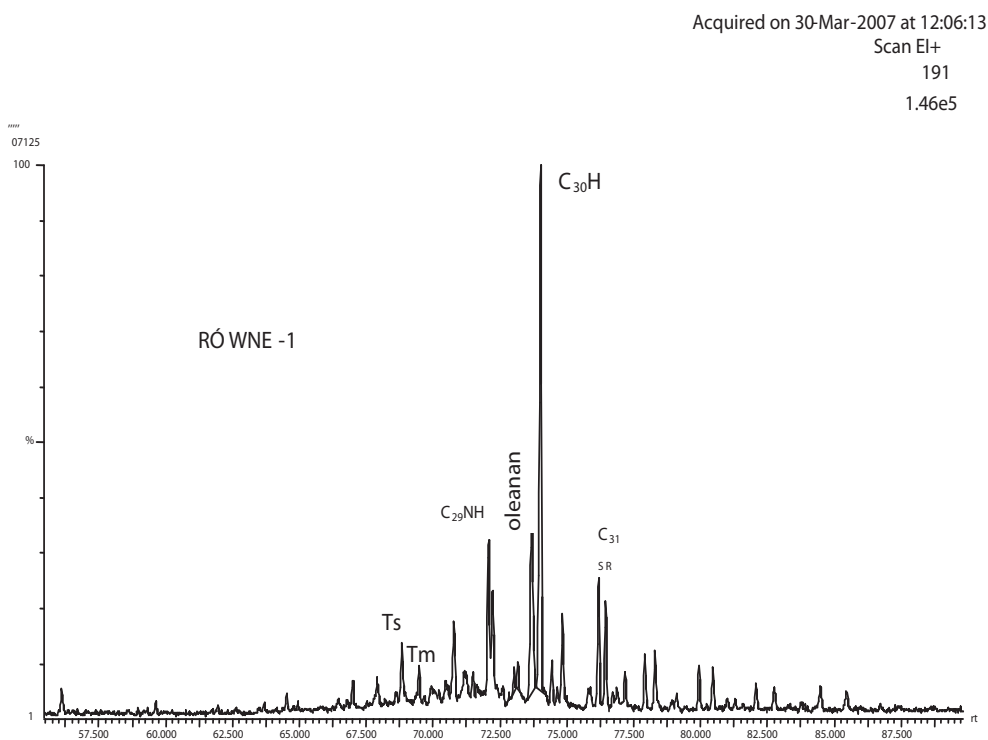
Substancja bitumiczna w przypadku bituminów autogenicznych reprezentuje część zrealizowanego potencjału genetycznego w obrębie badanych poziomów. Najwyższe zawartości ekstrahowalnej substancji organicznej stwierdzono w odwiertach: Jaszczew-32 (2120 ppm), Moderówka-6 (780 ppm) i Sobniów-27 (1500 ppm), przy średnich zawartościach 200–500 ppm w pozostałych odwiertach na fałdzie Potoka. W składzie grupowym bituminów ekstrahowanych z warstw istebniańskich występuje duża zmienność, co może być wynikiem procesów migracji zachodzących w obrębie warstw istebniańskich zróżnicowanych facjalnie. Na ogół przeważają związki żywiczno-asfaltenowe, ale obserwowano również takie poziomy, w których rozkład węglowodorów i związków żywiczno-asfaltenowych był równomierny, wskazujący na osiągnięcie stanu równowagi w procesach generacji węglowodorów [16, 18, 19].

Badania GC i GCMS wykonane dla ekstraktów z warstw istebniańskich wykazały pewną zmienność składu biomarkerów z głębokością profilu. Rozkład węglowodorów frakcji nasyconej cechuje przewaga węglowodorów o nieparzystej liczbie węgla w cząsteczce, przeważnie w zakresie  $nC_{15}$ – $nC_{29}$ . Wśród biomarkerów występują hopany i sterany; obecne są znaczniki biologiczne odpowiedzialne za substancję łądową i środowisko



tlenowe. Ogólnie obserwuje się mniej hopenów niż steranów, co świadczy o małej aktywności bakterii w destrukcji substancji organicznej – oznacza to, że środowisko nie sprzyjało rozwojowi bakterii. To jedna (ale nie jedyna) z cech odróżniających te warstwy od menilitowych. Przewaga steranu  $C_{29}$  jest również dość zauważalna i charakterystyczna dla warstw istebniańskich.

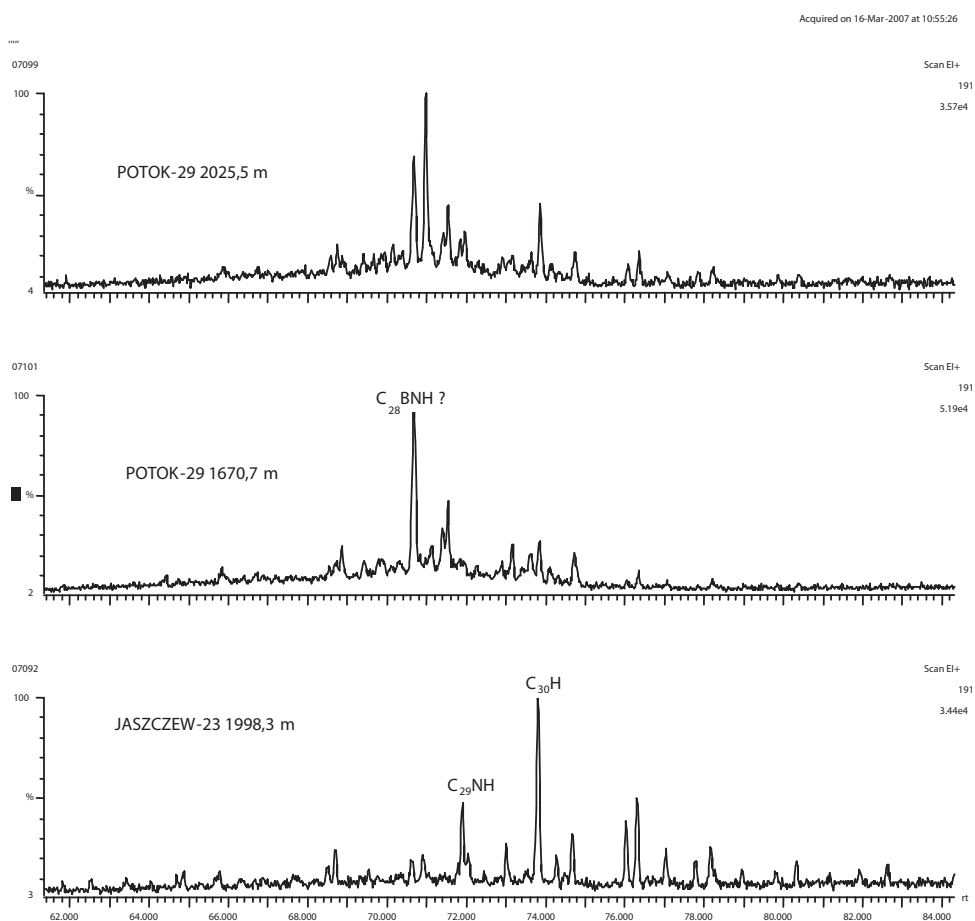
W głębszej części profilu warstw istebniańskich, na głębokości 2865 m (Równe-1), zaznacza się bimodalność w rozkładzie węglowodorów frakcji nasyconej i zdecydowana dominacja  $C_{29}$  steranu (54%), pochodzącego od steroli wyższych roślin, co dobrze koresponduje z podwyższoną zawartością oleananu (rysunek 1.15). W większości próbek przeważają izomery o konfiguracji  $\alpha\alpha R$ , wskazujące na niską dojrzałość termiczną.



Rys. 1.15. Spektrogram masowy  $m/z$  191 frakcji nasyconej ekstraktu bitumicznego warstw istebniańskich jednostki śląskiej z odwiertu Równe-1 ilustrujący rozkład hopenów z wysoką zawartością oleananu ( $C_{30}H$  – homohopan, Ts i Tm – trisnorhopany,  $C_{29}NH$  – norhopan,  $C_{31}$  – hopany SiR)

We wszystkich analizowanych pod względem genetycznym próbkach występowała przewaga pristanu nad fitanem (Pr/Ph w zakresie 2,18–4,25), co wskazuje na zdecydowanie tlenowe warunki depozycji osadów w środowisku morskim lub lądowym (deltowym).

Charakterystyczną cechą próbek z warstw istebniańskich rozpoznanych na fałdzie Potoka profilem wiercenia Potok-29 jest zapis spektrogramu m/z 191, na którym głównymi związkami są norhopany (rysunek 1.16).

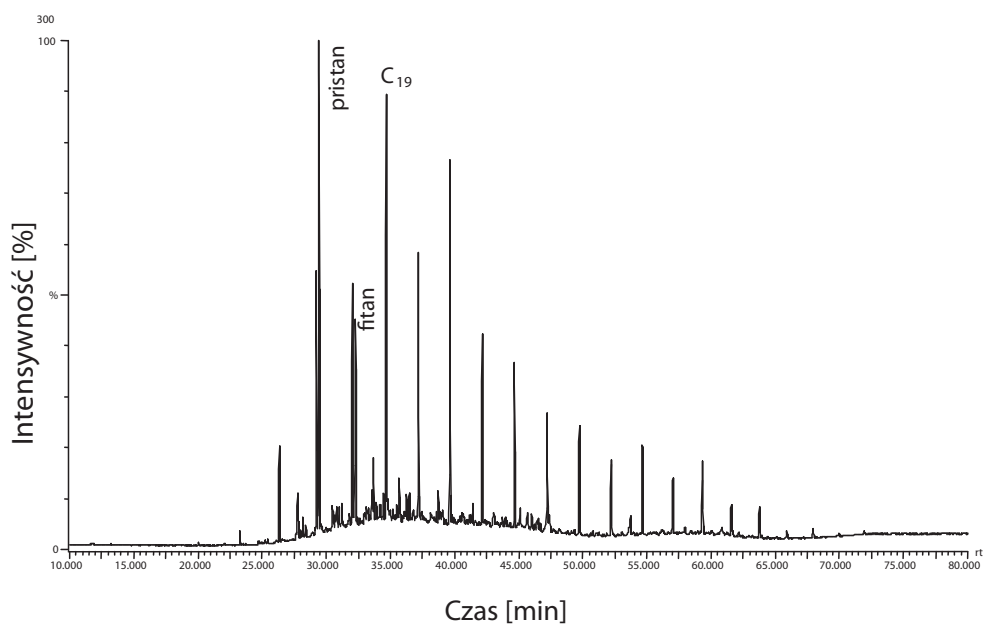


Rys. 1.16. Spektrogramy masowe m/z 191 próbek warstw istebniańskich z otworów na fałdzie Potoka, gdzie widoczne są norhopany (Potok-29) i dominuje  $C_{30}$ hopan (Jaszczew-23)

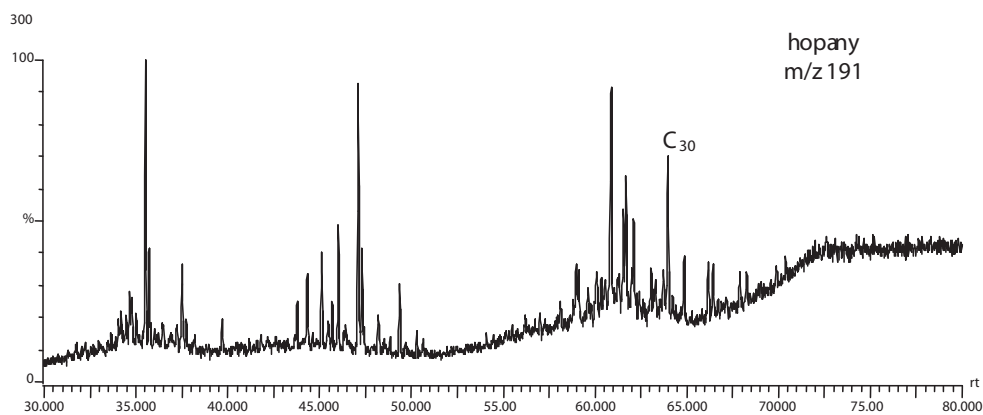
Obecność norhopanów często jest tłumaczona występowaniem procesów degradacji, co w przypadku tego elementu tektonicznego ma uzasadnienie, bowiem tutaj zostały stwierdzone procesy degradacji akumulowanych węglowodorów, których pułapki były powtórnie napełniane [24].

Na fałdzie Potoka w profilu warstw istebniańskich zaobserwowano ponadto jeszcze inne anomalne zapisy spektrogramów, co można tłumaczyć zachodzącymi procesami wtórnymi, jak: degradacja, wtórne napełnianie pułapek, procesy migracji – o czym wspomiano w pracy poświęconej omówieniu charakteru zdegradowanych i niezdegradowanych rop akumulowanych w tym elemencie tektonicznym [24]. I tak np. w profilu odwiertu Moderówka-6, w dolnych warstwach istebniańskich, wśród grupy terpenów (m/z 191) stwierdzono występowanie w wysokich koncentracjach tricyklicznych terpenów, które są odpowiedzialne za morskie środowisko sedymentacji osadów. Jednocześnie zidentyfikowano tetracykliczny  $10\beta(H)$  des A-oleanan, który – podobnie jak pentacykliczny oleanan – jest wskaźnikiem dopływu lądowej materii organicznej. W grupie hopanów zauważa się także obecność oleananu, który występuje przeważnie w osadach wieku kredowego i młodszych. W próbkach z głębszych poziomów w rozkładzie n-alkanów obserwuje się dwa maksima, przy  $nC_{20}$  i  $nC_{29}$ . O odmiennym typie substancji organicznej lub mieszaninie dwóch typów materii organicznej w głębszych poziomach może także świadczyć fakt zmniejszania się zawartości oleananu i tetracyklicznego oleananu, charakterystycznych związków dla wyższych poziomów warstw istebniańskich, które to związki wskazują na udział substancji lądowej. W najgłębiej zalegających osadach obserwuje się wyższą zawartość diasteranów, także tych w zakresie niżej cząsteczkowych  $C_{21}$ – $C_{22}$ , co może wskazywać na obecność czynnika ilastego, który jest katalizatorem w procesach przegrupowania struktur w diasterany. Jednocześnie znane są z literatury przypadki dobrej współzależności wskaźnika Fe/S z zawartością diasteranów. I tak w przypadku, gdy  $Fe/S > 0,9$  (w równowadze pirytowej), stwierdza się wyższe zawartości diasteranów [31].

Na fałdzie Potoka stwierdzono wśród warstw istebniańskich największą zmienność w składzie biomarkerów, co jest w tym przypadku dowodem na zachodzące procesy migracji węglowodorów i dopełniania pułapek złożowych. Te procesy najbardziej widoczne są w Moderówce-6, gdzie próbki pobierano z otworu produkującego ropę naftową; zapis GCMS frakcji nasyconej wykazał dwa źródła pochodzenia biomarkerów: tricykliczne terpeny (morskie pochodzenie), jak i oleanan (lądowe). Nie można oczywiście wykluczyć, iż dojrzałość termiczna miała wpływ na obecność tricyklicznych terpenów, których koncentracja znacznie się zwiększa wraz z dojrzałością, bowiem są one często efektem przemian pentacyklicznych terpenów [28].



Rys. 1.17. Chromatogram frakcji nasyconej ekstraktu bitumicznego warstw istebniańskich jednostki śląskiej – fałd Potoka (Moderówka-6, głębokość 2726 m) ilustrujący regularny rozkład węglodorów w zakresie  $C_{15}$ – $C_{33}$  o wysokiej dojrzałości



Rys. 1.18. Spektrogram masowy m/z 191 frakcji nasyconej ekstraktu bitumicznego warstw istebniańskich jednostki śląskiej – Moderówka-6 ilustrujący nietypowy rozkład hopenów, z wysoką zawartością tricyklicznych terpenów i niższą koncentracją  $C_{30}$ -hopanu

We frakcji aromatycznej dominującymi składnikami są fenantren i jego metylowe pochodne. Obecne są też triaromatyczne sterany oraz monoaromatyczne sterany. Zidentyfikowano także pik pochodzący od retenu. Obliczone wskaźniki dojrzałości  $R_{c1}$  i  $R_{c2}$  odpowiadają wczesnej fazie procesów termokatalitycznych. Wskaźniki oparte na dystrybucji pochodnych fenantrenu są niższe niż te bazujące na dystrybucji dibenzotiofenów i chyba z uwagi na typ kerogenu warstw istebniańskich – bardziej adekwatne do obliczeń dla tego typu osadów.

## Jednostka skolska

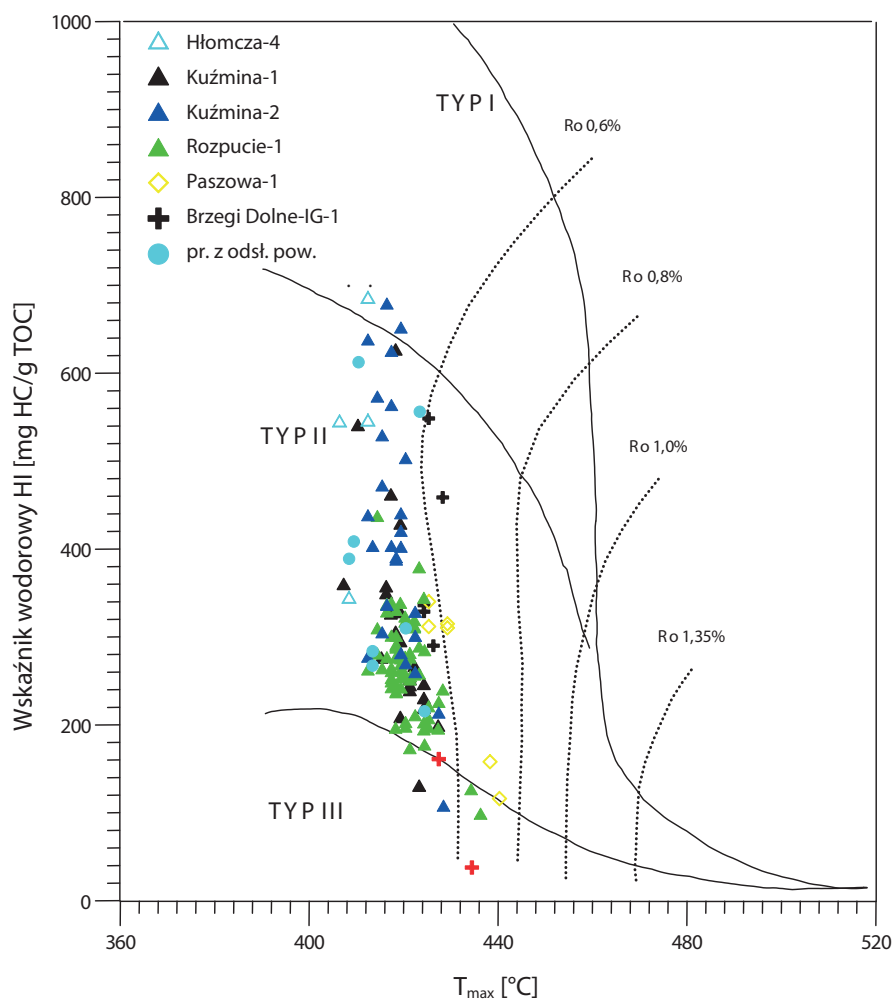
Warstwy menilitowe wieku oligocen–najniższy miocen, z poziomem rogowców w części spągowej, zalegają na marglach globigerynowych [17]. Zawierają one często liczne wkładki lub pakiety piaskowców kliwskich kilkusetmetrowej miąższości. Charakterystykę macierzystości tych warstw opisywano zarówno na podstawie próbek z wierceń, jak i materiału pobranego z odsłoneń powierzchniowych [33]. Cechy macierzystości były szeroko dyskutowane (także przez autorkę niniejszego rozdziału [17]), a w tej publikacji przedstawiono cechy macierzystości w ujęciu zasobności w substancję organiczną na wspólnym diagramie dla jednostki śląskiej i skolskiej (rysunek 1.2).

Dla oceny genetycznej rozszerzono charakterystykę geochemiczną warstw menilitowych o skład biomarkerów w rejonie fałdu Łodyny–Wańkowej. Uszczegółowienie to zostało wykonane głównie na bazie próbek z odsłoneń powierzchniowych i z kilku otworowych w ograniczonym wycinku jednostki skolskiej, fałd Łodyny–Wańkowej. Próbkę powierzchniową, mimo że reprezentują utwory należące do jednego wydzielenia litostratygraficznego, to na niewielkim badanym obszarze wykazują pewną zmienność pod względem tak warunków środowiska depozycji osadów, jak i stopnia dojrzałości termicznej.

Najwyższym potencjałem genetycznym do generacji rop naftowych odznaczają się próbki pobrane z południowo-wschodniej części fałdu, w rejonie złoża Łodyna. Charakteryzują się one zawartością substancji organicznej do 11,04% TOC oraz potencjałem węglowodorowym HI odpowiednio do 605 mg HC/g TOC (tabela 1.1). Substancja organiczna wykazuje cechy kerogenu typu II (rysunek 1.19) i może być rozpatrywana jako skała macierzysta dla generacji ropy naftowej. Ilość wytwarzanych węglowodorów podczas krakingu kerogenu wynosiła do 88,65 mg HC/g skały.

Termiczna dojrzałość tych próbek w kategorii generacyjnej węglowodorów jest niska i wynosi od 412°C do 425°C. Próbkę te mogą być zasilane produktami wczesnej generacji

z głębiej pograżonych utworów w tym fałdzie, np. poniżej 2000 m, co wynika z wyinterpretowanych przekrojów (informacja ustna, prof. J. Kuśmierk). Pozostałe próbki jednostki skolskiej wykazują podobne cechy generacyjne, z wyższym lub niższym potencjałem generacyjnym. Na zmiany cech geochemicznych niewątpliwie ma wpływ zmienność warunków sedymentacyjnych w samym basenie.

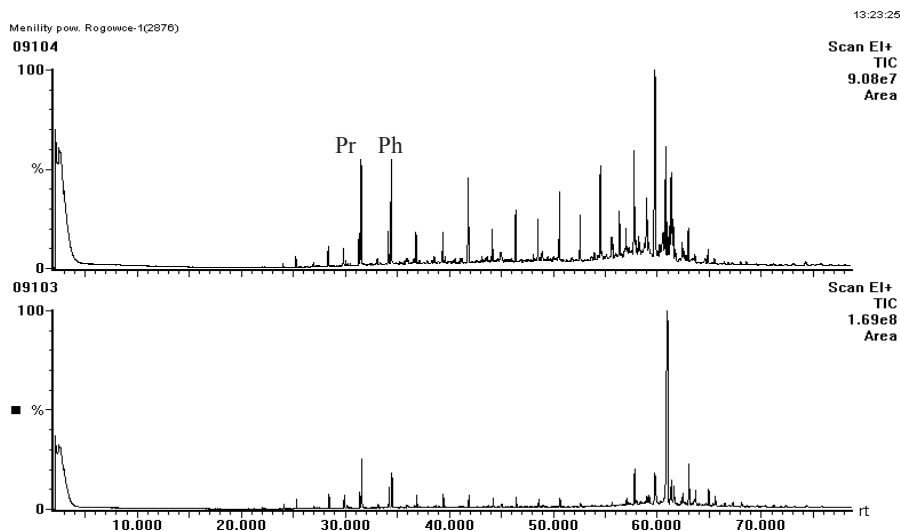


Rys. 1.19. Diagram klasyfikacyjny typu kerogenu na podstawie współzależności wskaźnika wodorowego i  $T_{max}$  dla warstw menilitowych jednostki skolskiej

Próbki powierzchniowe pod względem cech geochemicznych są takie same jak wgłębne, w przypadku których nawet dojrzałość termiczna niewiele odbiega od tych na powierzchni. Jedynie próbki z Paszowej-1 pobrane z głębokości ok. 4800 m odpowiadają początkowej fazie okna ropnego.

W otworach Kuźmina-1-K-2, gdzie warstwy menilitowe zalegają na głębokości do 2300 m, wartości  $T_{max}$  są bardzo podobne, oscylujące wokół 420°C. Z kolei pomierzona temperatura w otworze K-1 na głębokości ok. 4750 m wynosiła 106°C, co oznaczałoby, iż gdyby przyjąć stały średni gradient geotermiczny, to próbki menilitowe hipotetycznie zalegające na głębokości 6000 m znajdowałyby się w temperaturze powyżej 120°C, co odpowiada głównej fazie procesów generowania ropy naftowej.

Z diagramu (rysunek 1.19) widać, iż utwory te należą do dobrej jakości skał macierzystych, o potencjale generacyjnym w zakresie od 200 do ponad 600 mg HC/g TOC, i wszystkie zawierają II typ kerogenu, o wąskim zakresie przeobrażeń termicznych.



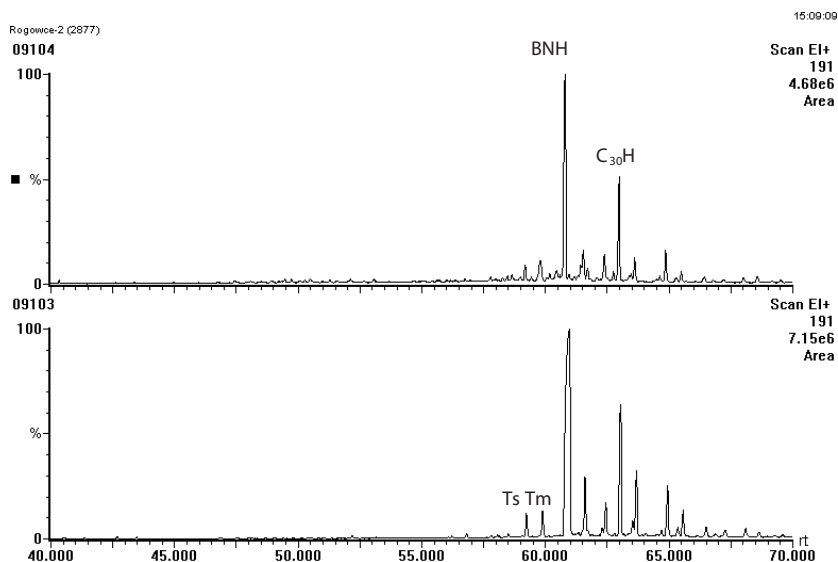
Rys. 1.20. Węglowodory frakcji nasyconej ekstraktów bitumicznych z warstw menilitowych (powierzchniowych) z jednostki skolskiej z dominującymi izoprenoidami – pristanem (Pr) i fitanem (Ph) oraz biomarkerami w końcowym zakresie chromatogramu

W składzie grupowym substancji bitumicznej dominowały związki żywiczno-asfaltenowe, stanowiące ponad 70%. Analiza elementarna wyseparowanego kerogenu wykazała

zmienną zawartość siarki, od 6,1% do 14%, oraz wysokie stosunki atomowe H/C, potwierdzające obecność II typu kerogenu. Najwyższa wartość H/C wynosiła 1,358 [10, 17, 20, 33]. Analiza biomarkerów frakcji nasyconej ujawniła dominację izoprenoidów (zwłaszcza pristanu i fitanu) nad wszystkimi n-alkanami, a wśród izoprenoidów pristan (Pr) przeważał nad fitanem (Ph), wskazując na tlenowe warunki depozycji substancji źródłowej (rysunek 1.20). Taki skład frakcji nasyconej jest charakterystyczny dla próbek o niskiej dojrzałości termicznej.

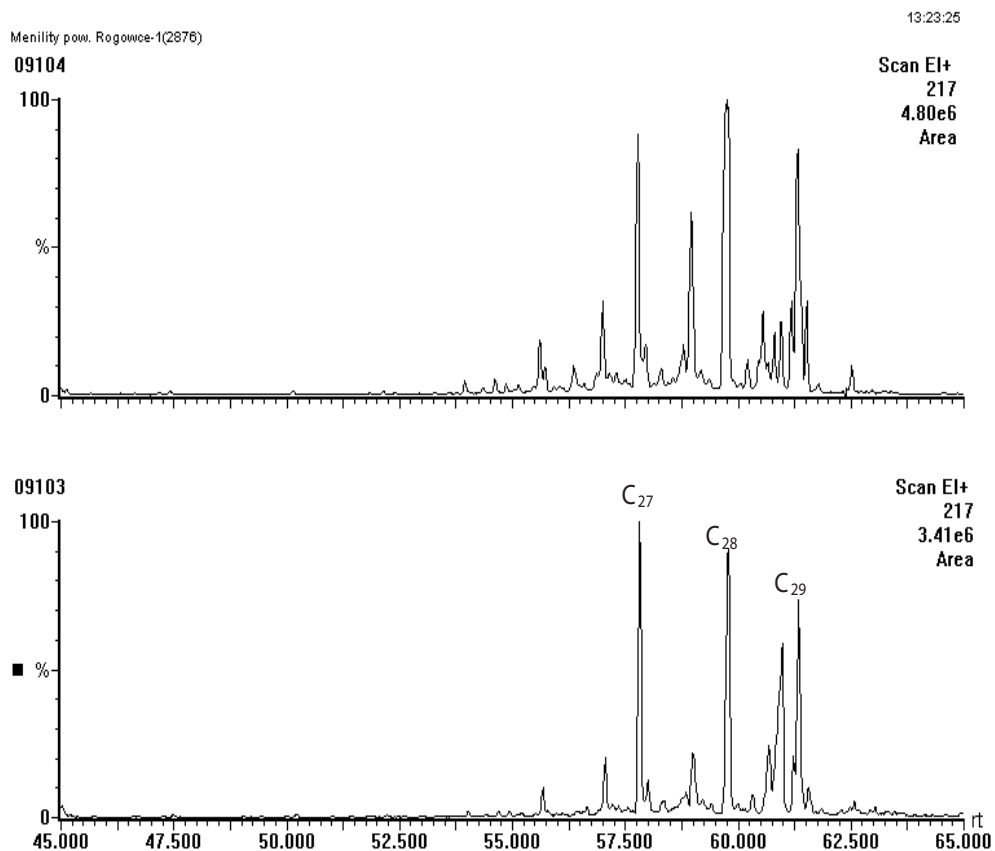
Badania GCMS (rysunki 1.20–1.21) wykazały obecność hopenów i norhopenów, zwłaszcza charakterystycznego dla warstw menilitowych tego basenu  $C_{28}$ bisnorhopanu ( $C_{28}$ BNH), który występuje także we wszystkich próbkach rop naftowych jednostki skolskiej.

Na niski poziom dojrzałości termicznej wskazują (oprócz  $T_{max}$ ) badania molekularne frakcji nasyconej i aromatycznej (tabela 1.1). Wśród hopenów zidentyfikowano nieznaczną zawartość oleananu, którego obecność świadczy o udziale lądowej materii organicznej ( $O/C_{30}hop$  w zakresie 0,20–0,31), i śladowe lub zerowe ilości tricyklicznych terpenów. Wśród biomarkerów z grupy hopenów dominowały izomery o konfiguracji R; podobnie pośród steranów obecne były głównie izomery  $\alpha\alpha R$ , co świadczy o niskiej dojrzałości termicznej.



Rys. 1.21. Rozkład węglowodorów z grupy hopenów ( $m/z = 191$ ) we frakcji nasyconej próbki powierzchniowej z odsonięć: 09104- R 2, 09103- R 1 (rejon Wańkowej)





Rys. 1.22. Rozkład steranów m/z 217 w ekstraktach bitumicznych warstw menilitowych jednostki skolskiej (głównie struktury  $\alpha\alpha R$ ) w próbkach powierzchniowych: 09104- R 2, 09103- R 1

Próbki te charakteryzuje bardzo nietypowy rozkład biomarkerów, często utrudniający identyfikację poszczególnych związków. Bardzo problematyczna jest zawartość oleananu, zwłaszcza w próbce pobranej z powierzchni, odznaczającej się najwyższym potencjałem genetycznym i tlenowymi warunkami sedymentacji osadów. Odpowiednikiem tej próbki pod względem cech genetycznych jest próbka wglębna pobrana z głębokości 3090 m w Brzegach Dolnych-IG1. W próbkach tych dominują związki należące do norhopanów, co może świadczyć albo o degradacji węglowodorów, albo o paleowyciekach podczas sedymentacji osadów lub też o wysokiej aktywności bakterii w destrukcji substancji organicznej. Oznaczałoby to, iż pochodzi ona z płytszej części basenu (strefa skłonu).

Uogólniając charakterystykę genetyczną warstw menilitowych jednostki skolskiej, należy podkreślić ich doskonałe cechy macierzystości, poparte wysokim wskaźnikiem wodorowym (HI). Substancja organiczna typu morsko-lądowego deponowana była w płytkim basenie, w którym panowały warunki subtlenowe, dogodne do zachowania materii organicznej. Przewodnym związkiem korelacyjnym powinien być bisnorhopan, który w jednostce skolskiej występuje we wszystkich próbkach, i to w zdecydowanej przewadze nad pozostałymi terpenami – zwłaszcza w próbkach o niskiej dojrzałości.

## **Wycieki węglowodorów w rejonie tzw. melanży tektonicznych jako ślady migracji węglowodorów**

Wycieki węglowodorów są najbardziej charakterystycznym naturalnym przejawem ropogazonośności basenów naftowych. Pod pojęciem naturalnych przejawów węglowodorów rozumie się samoistne ich występowanie na powierzchni terenu – w odróżnieniu od objawów i przyływów stwierdzanych w otworach wiertniczych. Geneza naturalnych przejawów może mieć związek z różnymi stadiami migracji faz węglowodorowych. Najbardziej intensywne przejawy występują w wyniku wyciekania węglowodorów ze stref ich nagromadzeń w strukturach wgłębnych, tj. w otoczeniu złóż ropy naftowej i gazu ziemnego.

Intensywność naturalnych przejawów może być bardzo zróżnicowana – od megawystąpień do mikroemanacji, wykrywanych jedynie badaniami geochemicznymi pobranych próbek skalnych (m.in. metodą chromatograficzną i luminescencyjną). Makroprzejawy węglowodorów charakterystyczne są dla basenów naftowych cechujących się skomplikowaną tektoniką formacji ropogazonośnych i/lub zaawansowaną erozją skał, które pełnią rolę uszczelnień. Stąd też najbardziej powszechnie występują one w kulminacjach struktur fałdowych i strefach dyslokowanych uskokami lub nasunięciami. Różnorodne są również postacie i formy naturalnych przejawów węglowodorów oraz ich usytuowanie geologiczne na powierzchni terenu. Najłatwiej zauważyć wycieki ropne, ze względu na cechy fizyczne fazy ropnej (zapach, barwa), a także możliwości jej przemieszczania przez wody powierzchniowe w postaci emulsji.

Bituminy w stanie stałym, występujące najczęściej pod postacią asfaltytu, rzadziej asfaltu lub ozokerytu, obserwuje się wyłącznie w odsłoniętych wychodniach skał, jako substancje o barwie smolistej, ciemnobrunatnej lub żółtej (ozokeryt). Wypełniają

one szczeliny (tworząc żyły) lub pory skał (ciemne laminacje), względnie pokrywają nalotem ich powierzchnię. Najtrudniejsze do wykrycia są ekshalacje gazu ziemnego – jako medium bezbarwnego i bezwonnego, za wyjątkiem podwyższonych zawartości cięższych węglowodorów (gazoliny) lub siarkowodoru. Ich emanacje ujawniają się jedynie pod powierzchnią wody (źródła, potoki, jeziora), co w warunkach terenowych może być zweryfikowane palnym charakterem gazu ziemnego w określonej mieszance z powietrzem.

Występowanie powierzchniowych wycieków węglowodorów było najczęściej pierwszą przesłanką dla podjęcia poszukiwań naftowych w wielu regionach świata, m.in. w Karpatach. W początkowych latach ubiegłego stulecia większość odwiertów naftowych uzyskujących przemysłowe przyływy węglowodorów znajdowała się w strefach naturalnych przejawów ropogazoności. Odnotować należy, że pojawienie się wycieków węglowodorowych nie zawsze towarzyszy złożom ropy naftowej o wartości ekonomicznej, a ich nieobecność nie ma decydującego znaczenia dla negatywnej oceny perspektyw ich odkrycia. Stąd też we współczesnej literaturze fachowej, zdominowanej przez wyspecjalizowane metody poszukiwania złóż w strukturach wgłębnych, naturalne przejawy ropogazoności traktowane są marginalnie. Należy jednak podkreślić, że analiza rozmieszczenia i intensywności naturalnych przejawów migracji węglowodorów ma istotne znaczenie dla uwiarygodnienia rekonstruowanych modeli systemów naftowych i szacunku strat ich pierwotnego potencjału węglowodorowego.

Intensywność wycieków ropnych wiąże się również z problemem oceny ich potencjalnego wpływu na środowisko naturalne, a w szerszym kontekście – jego zagrożeń spowodowanych eksploatacją złóż naftowych, co jest przedmiotem zrozumiałej troski organizacji ekologicznych i władz terenowych. Zakres niniejszej publikacji obejmuje obszar Karpat położony na wschód od doliny rzeki Ropy, co uzasadniają wyniki dotychczasowych badań naturalnych przejawów ropogazoności.

W pracy tej skupiono się głównie na charakterystyce bituminów, które pobrano w strefach uskokowych w rejonie występowania tzw. melanży tektonicznych. Analizie poddano próbki pobrane w szerokich strefach melanży w rejonie bieszczadzkiem (rejon Wołosatego, Ustrzyk Górnych, Wetliny, Smereka i Kalnicy). Ponadto opróbowano strefę tzw. łuski Bystrego (rejon Jabłonek, Rabego). Rozciągnięto rejon opróbowania na przedłużenie tej strefy aż po rejon Gorlic. Dla porównania opróbowano także charakteryzujące się występowaniem melanży o różnorodnej genezie obszary centralnej depresji karpackiej, m.in. rejon Szczawnego oraz Zawadki Rymanowskiej.

Bituminy te znacznie różnią się charakterem występowania i cechami fizycznymi od typowych wycieków węglowodorowych (rysunki 1.23 i 1.24).



Rys. 1.23. Sękowa – wyciek ropy naftowej. Ropa wypełnia zagłębienie o średnicy ok. 80 cm





Rys. 1.24. Naturalny wyciek ropy – Bandrów w jednostce skolskiej

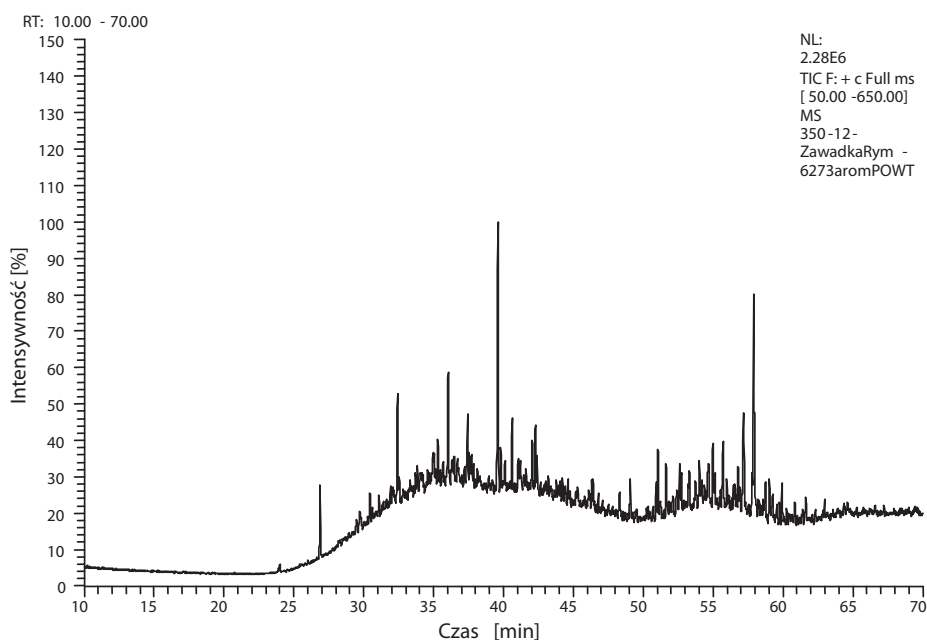


Horyzonty ropogazonośne występują w różnych ogniwach litostratygraficznych: od wczesnej kredy po oligocen. Najbardziej skomplikowana tektonika serii z horyzontami ropogazonośnymi typowa jest dla stref nasunięć tektonicznych. Nasunięcie magurskie przykrywa w części zachodniej jednostkę dukielską, a następnie płaszczwinę śląską i podśląską, które odsłaniają się tylko w oknach tektonicznych.

Badając ekstrakty bitumínów, w próbkach pobranych ze stref tektonicznych stwierdzono bardzo zróżnicowane ilości ekstrahowalnej substancji organicznej – od bardzo wysokich, wynoszących 197 028 ppm w Zawadce Rymanowskiej, do bardzo niskich, jak np. w Jaśliskach – 98 ppm (tabela 1.2). Bituminy te reprezentują węglowodory, które najprawdopodobniej są efektem procesów migracji strefami uskoków do wczesnie uformowanych pułapek.

Skład frakcyjny jest także bardzo zróżnicowany, ale w tym przypadku nie stanowi to odzwierciedlenia jedynie zróżnicowania genetycznego, lecz także procesów degradacji.

Przeprowadzono badania 31 ekstraktów bitumicznych, a wyniki przedstawiono w tabeli 1.2. W przypadku wybranych próbek, reprezentatywnych dla poszczególnych odsłoneń, wykonano rozdział na cztery frakcje, z których dwie poddano dalszej, szczegółowej analizie chromatograficznej GC-FID oraz GCMS.

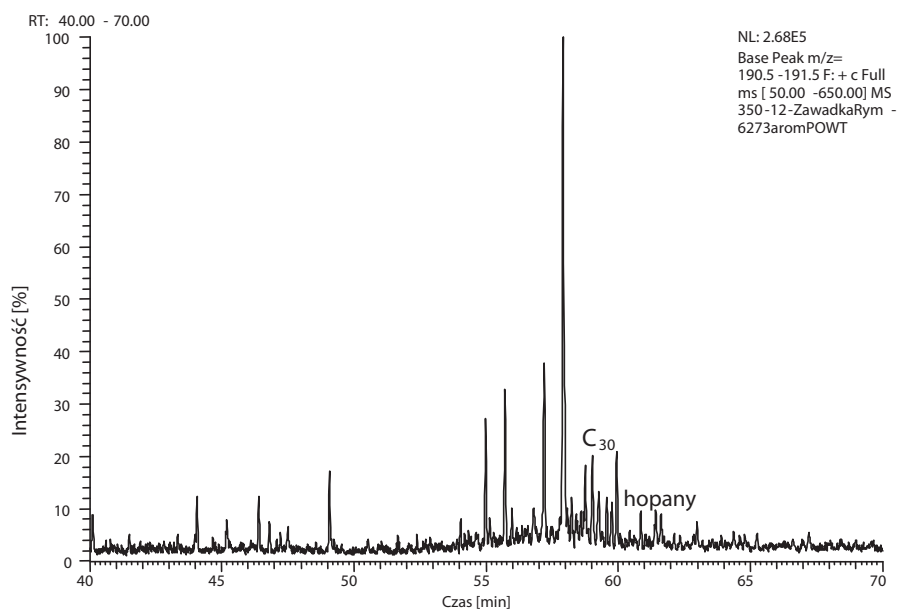


Rys. 1.26. Rozkład węglowodorów frakcji nasyconej ESO z melanzu Zawadka Rymanowska



Najwyższy stopień degradacji wykazywały próbki o największej zawartości bituminów z Zawadki Rymanowskiej (rysunki 1.26 i 1.27). W składzie grupowym ekstraktu bitumicznego dominują związki żywiczne, stanowiące 45%, a frakcja nasycona, w ilości 21,2%, jest na niższym poziomie niż frakcja aromatyczna. Stanowi to niewątpliwie oznakę procesów degradacji, prawdopodobnie wymywania wodą lub frakcyjnego odparowania lekkich składników węglowodorowych. Na obrazie z zapisu GC widać głównie hopany, które są bardziej odporne na degradację. Proces degradacji jest mocno zaawansowany, bo oprócz n-alkanów zostały usunięte także izoalkany, w tym pristan i fitan.

O rozwiniętym procesie degradacji świadczą również obecne w przewodzie norhopany. Z uwagi na zaawansowane procesy degradacji nie można było obliczyć takich wskaźników jak  $Pr/nC_{17}$  czy  $Pr/nC_{17}$  i  $Ph/nC_{18}$ . Wśród biomarkerów z grupy pentacyklicznych terpenów obserwuje się w przewodzie  $C_{29}$  norhopan (NH) oraz 28,30-bisnorhopan (BNH), a także trisnorneohopan (Ts) i trisnorhopan (Tm). Ich obecność może dowodzić, że środowisko sedimentacji osadów źródłowych było anoksydacyjne, czego nie można potwierdzić innymi wskaźnikami, jak np. stosunek  $Pr/Ph$ , które uległy degradacji.



Rys. 1.27. Rozkład węglowodorów z grupy hopanów ( $m/z = 191$ ) we frakcji nasyconej odsłonięcia Zawadka Rymanowska (pik dominujący to norhopan, świadczący o degradacji)



Tabela 1.2. Wyniki badań bituminologicznych – zawartości ESO i składu frakcyjnego próbek pobranych z odsłoneń powierzchniowych w rejonie melanżu tektonicznego

Nr próbki	Kod INiG	Odsłonięcie	ESO [ppm]	Skład grupowy bituminów [%]				HC HZ
				Węglowodory HC		Heterozwiązki HZ		
				nasycone	aromatyczne	żywice	asfalteny	
1	6273	Zawadka Rymanowska 1	197028	21,2	26,3	45,0	7,5	0,9
2	6274	Zawadka Rymanowska 2	169519					
3	6275	Zawadka Rymanowska 3	1422					
4	6276	Smerek-1	356					
5	6277	Smerek-2	865	53,5	19,0	16,6	10,9	2,6
6	6278	Jaśliska-1	98					
7	6279	Jaśliska-2	288	44,0	21,8	30,5	3,7	1,9
8	6280	Smolnik-1	497	48,1	28,8	15,8	7,3	3,3
9	6281	Szczawne-1	120					
10	6282	Szczawne-2	295	19,9	17,8	43,2	19,1	0,6
11	6283	Wetlina-47	382					
12	6284	Wetlina-48	132					
13	6285	Wetlina-48	1106	40,9	28,1	19,2	11,8	2,2
14	6286	Jabłonki-3	354					
15	6287	Jabłonki-5	1117	46,2	22,5	22,3	9,0	2,2

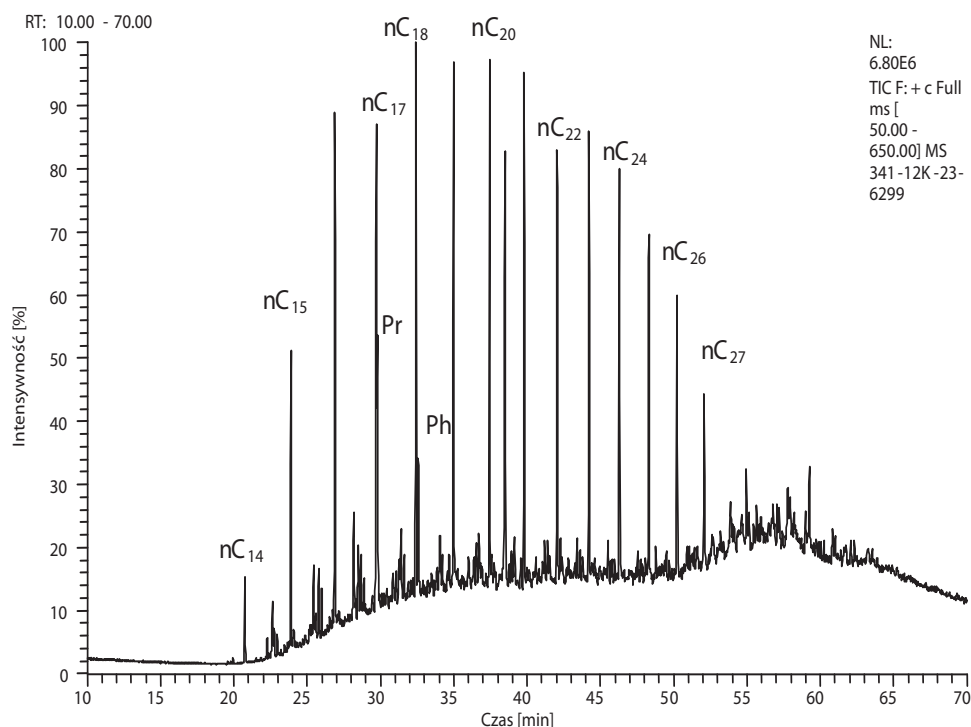
Nr próbki	Kod INiG	Odślonięcie	ESO [ppm]	Skład grupowy bituminów [%]				HC HZ
				Węglowodory HC		Heterozwiązki HZ		
				nasycone	aromatyczne	żywice	asfalteny	
16	6288	Jabłonki-14	868					
17	6301	Jabłonki-1	686					
18	6289	Bystre-13	238					
19	6290	Bystre-21	250					
20	6291	Bystre-22	307	48,3	16,8	19,3	15,6	1,9
21	6293	Bystre-24	259					
22	6294	Rabe-11	199					
23	6295	Rabe-13	355	43,2	23,5	14,2	19,1	2,0
24	6296	Rabe-16	331					
25	6297	Kalnica-7	523					
26	6298	Kalnica-19	756					
27	6299	Kalnica-23	1435	34,5	27,2	25,2	13,1	1,6
28	6300	Kalnica-1	3261	48,6	19,8	23,3	8,3	2,2
29	6484	Wołosate-1	1206	48,3	26,9	15,5	9,3	3,0
30	6486	Wołosate-13	947					
31	6485	Potok Bystry-9	1152	44,6	27	15,7	12,7	2,5

ESO – ekstrahowana substancja bitumiczna [ppm]

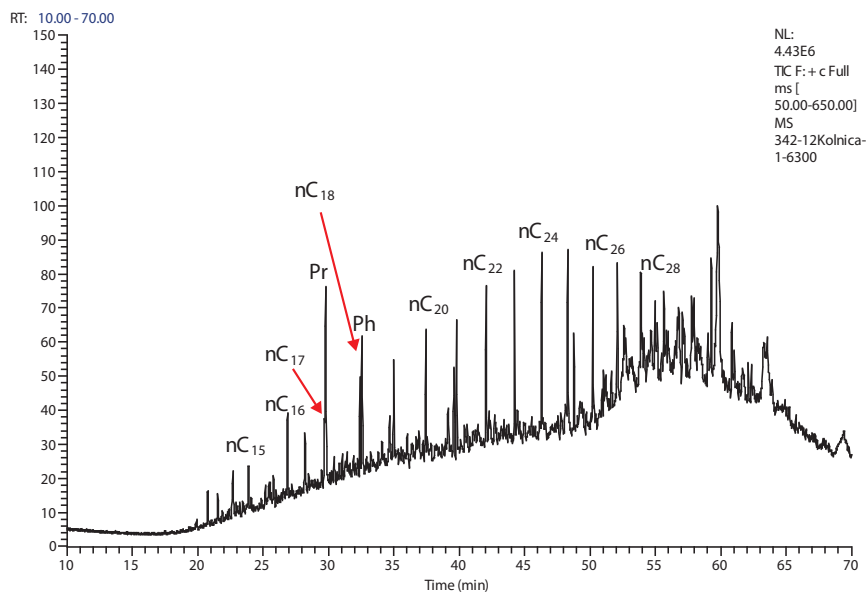
HC/HZ – stosunek względnej zawartości sumy węglowodorów do sumy żywic i asfaltenów

Próbki, które wykazywały także wysokie zawartości ekstrahowanej substancji organicznej, to te pobrane z Kalnicy (3261 ppm). W ich składzie grupowym dominującą frakcją stanowiły węglowodory nasycone (34,5% i 48,6%), znaczny udział (25,2% i 23,3%) przypadają też na żywice (tabela 1.2).

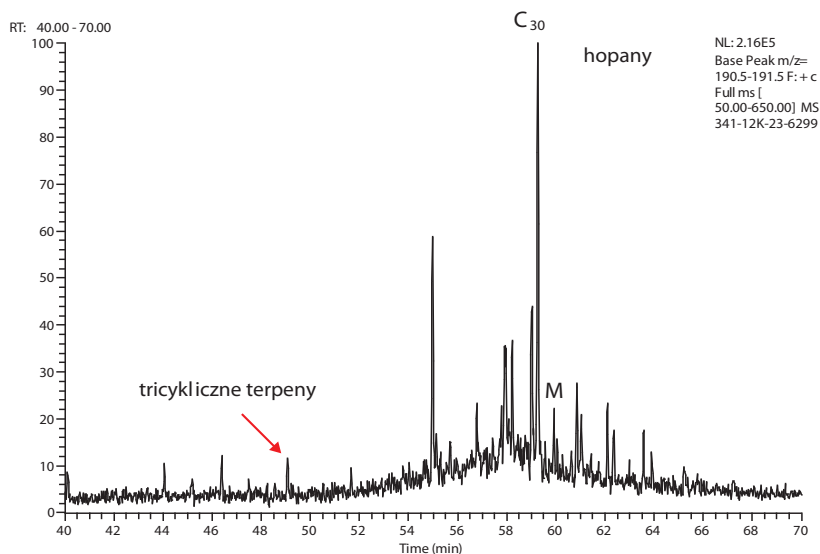
Próbki z Kalnicy również wykazywały oznaki degradacji, ale w mniejszym stopniu niż te pochodzące z Zawadki Rymanowskiej. W wyniku degradacji zostały częściowo usunięte n-alkany, co przejawia się w dominacji izoprenoidów nad odpowiednimi n-alkanami. Obydwie badane próbki pobrane z Kalnicy, pomimo różnego zaawansowania procesów degradacji (rysunki 1.28 i 1.29) wykazują identyczne cechy genetyczne, o czym świadczy rozkład biomarkerów z grupy hopanów m/z 191 (rysunki 1.28a i 1.29a).



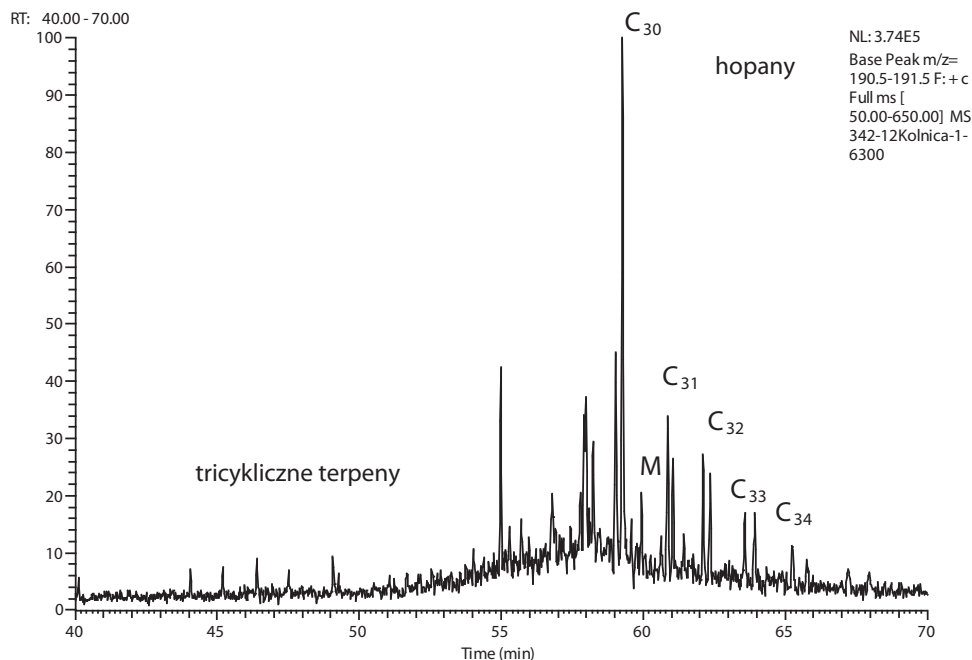
Rys. 1.28. Rozkład węglowodorów frakcji nasyconej ESO z melanzu odsłonięcia Kalnica (próbka nr 27)



Rys. 1.29. Rozkład węglowodorów frakcji nasyconej ESO z melanzu odsłonięcia Kalnica (próbka nr 28) o cechach zapoczątkowanej degradacji



Rys. 1.28a. Rozkład węglowodorów z grupy hopanów ( $m/z = 191$ ) w frakcji nasyconej odsłonięcia Kalnica-23 ( $C_{30}$  – homohopan, M – moretan)



Rys. 1.29a. Rozkład węglowodorów z grupy hopanów ( $m/z = 191$ ) we frakcji nasyconej odsłonięcia Kalnica-1 (C<sub>30</sub>–C<sub>34</sub> – homohopany)

Wśród hopanów dominuje C<sub>30</sub> hopan, zaś pozostałe homohopany w zakresie C<sub>31</sub>–C<sub>34</sub> występują w koncentracjach zmniejszających się w sposób wykładniczy. Na podstawie składu biomarkerów możemy wnioskować, iż środowisko sedymentacji osadów było subtlenowe, z udziałem bakterii niefotosyntezujących. Poza tym obecność tricyklicznych terpenów dodatkowo sugeruje morskie subtlenowe warunki depozycji osadów typu lądowego. O wysokim udziale substancji lądowej świadczy obecność oleananu, który jest genetycznie powiązany z roślinami typu *Angiospermae*, co dodatkowo informuje o wieku osadów źródłowych, wskazując na kredę górną lub młodsze osady.

Wśród steranów dominują C<sub>29</sub> sterany (do 56%) o składzie odpowiadającym osiągniętej równowadze pomiędzy poszczególnymi izomerami, co świadczy o wysokiej dojrzałości termicznej (powyżej 1,0% w skali refleksyjności wityrynit).

Niektóre próbki spośród analizowanych pod względem składu biomarkerów cechowała bardzo wysoka zawartość oleananu, nietypowa dla próbek karpaccich. Próbki te

reprezentowały melanże z Wołosatego, Jabłonki oraz Szczawnego. Dwie pierwsze próbki wykazywały cechy wysokiej dojrzałości, lecz bez oznak procesów degradacji. Natomiast próbka pochodząca ze Szczawnego charakteryzowała się znacznie niższą dojrzałością termiczną i najwyższymi parametrami określającymi warunki tlenowe środowiska sedymentacji. Środowisko sedymentacji osadów, na podstawie składu biomarkerów, można określić dla większości próbek jako tlenowe (tabela 1.3). Z uwagi na duże zróżnicowanie poszczególnych próbek w kolejnym rozdziale przedstawiono indywidualną charakterystykę próbek z poszczególnych lokalizacji.

**Tabela 1.3. Wskaźniki geochemiczne obliczone na podstawie składu n-alkanów i izoprenoidów**

Nr kod INiG	Próbka	nC <sub>max</sub>	Pr/Ph	Pr/nC <sub>17</sub>	Ph/nC <sub>18</sub>	
6273	Zawadka Rymanowska-1	próbka zdegradowana				
6277	Smerek-2	nC <sub>20</sub>	1,59	0,58	0,39	tlenowe
6278	Jaśliska-2	nC <sub>16</sub>	1,06	1,21	1,17	subtlenowe
6280	Smolik-1	nC <sub>23</sub>	1,67	0,98	0,50	
6282	Szczawne-2	nC <sub>23</sub>	2,84	2,35	0,81	wysokotlenowe
6285	Wetlina-48	nC <sub>21</sub>	1,86	1,19	0,58	tlenowe
6287	Jabłonki-5	nC <sub>26</sub>	1,28	0,49	0,35	subtlenowe
6291	Bystre-22	nC <sub>22</sub>	1,06	0,66	0,55	
6295	Rabe-13	nC <sub>24</sub>	1,51	0,81	0,52	tlenowe
6299	Kalnica-23	nC <sub>18</sub>	1,53	0,57	0,39	

Nr kod INiG	Próbka	nC <sub>max</sub>	Pr/Ph	Pr/nC <sub>17</sub>	Ph/nC <sub>18</sub>	
6300	Kalnica-1	nC <sub>25</sub>	1,38	3,06	2,06	tlenowe
6484	Wołosaty-1	nC <sub>24</sub>	1,86	1,29	0,57	
6485	Potok Bystry-9	nC <sub>20</sub>	1,44	0,65	0,45	

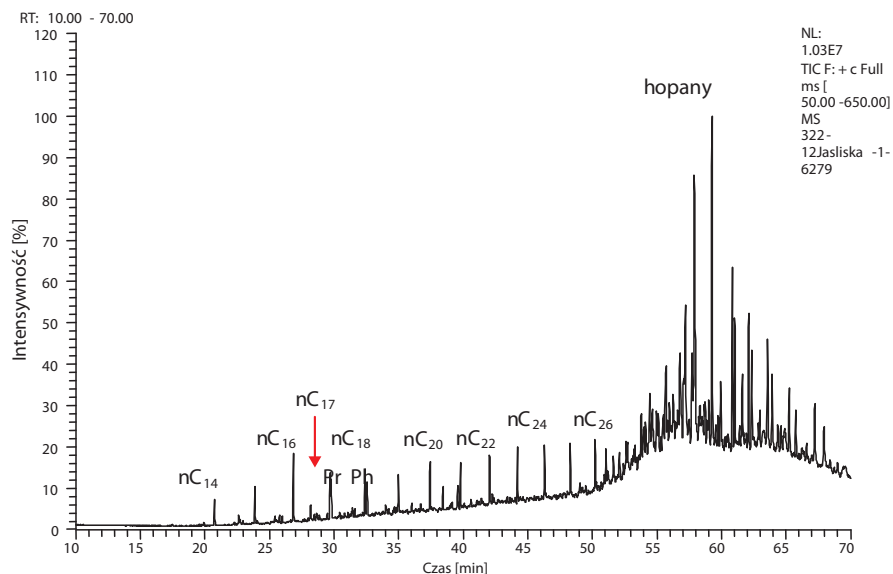
## Charakterystyka genetyczna próbek z melanazy tektonicznych z poszczególnych lokalizacji

**Smerek** – w tej próbce stwierdzono najwyższe zawartości węglowodorów nasyconych w stosunku do węglowodorów aromatycznych i żywic, przy ogólnej zawartości ekstrahowalnej substancji organicznej 865 ppm.

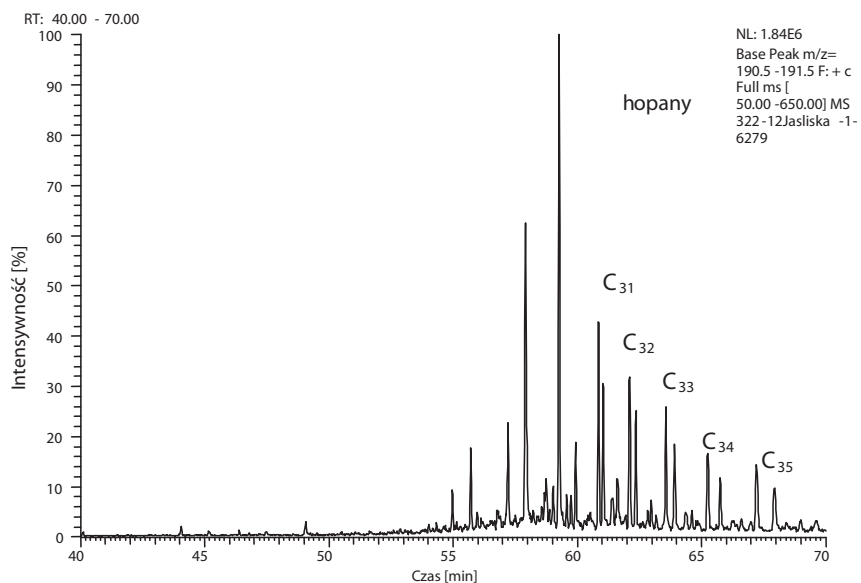
Frację nasyconą reprezentują węglowodory o wydłużonym zakresie n-alkanów od nC<sub>12</sub> do nC<sub>30</sub>, co świadczy o lądowo-morskim charakterze substancji źródłowej, deponowanej w środowisku subtlenowym. W próbce nie stwierdzono biomarkerów z grupy hopanów, co może wynikać albo z braku udziału bakterii w destrukcji osadów, albo może być związane z wysoką dojrzałością termiczną. Typ substancji lądowo-morskiej jest dodatkowo potwierdzony obecnością zarówno metylowych pochodnych naftalenu, jak i fenantrenu. Obecne są też związki siarkowe. W próbce tej ponadto obserwuje się występowanie związku pomiędzy nC<sub>20</sub> i nC<sub>21</sub>, który może reprezentować wysokorozgałęzione izoprenoidy HBI, co zwykle wiąże się z obecnością diatomitów. Fakt ten powinien zostać potwierdzony dodatkowymi badaniami.

**Jaśliska** – to odsłonięcie cechuje najniższy poziom dojrzałości termicznej, stwierdzony na podstawie składu ogólnego frakcji nasyconej, gdzie na zapisie z analizy GC-FID dominują biomarkery z grupy hopanów i steranów, wśród których nie została osiągnięta równowaga pomiędzy izomerami R i S oraz  $\alpha$  i  $\beta$  (rysunek 1.30).

Ocena genetyczna oparta na składzie różnych grup biomarkerów pokazuje pewne odmienne od pozostałych cechy, jak np. znikoma zawartość oleananu (lub jego brak) oraz obecność BNH, potwierdzająca warunki redukcyjne środowiska sedymentacji osadów (rysunek 1.30a).



Rys. 1.30. Rozkład węglowodorów frakcji nasyconej ESO z melanzu Jaśliska-2 o niskiej dojrzałości – stąd niska koncentracja n-alkanów



Rys. 1.30a. Rozkład węglowodorów z grupy hopanów ( $m/z = 191$ ) we frakcji nasyconej Jaśliska-2 (wykładniczy rozkład hopanów od  $C_{30}H$  do  $C_{35}H$ )



Fracja węglowodorów aromatycznych także charakteryzuje się nietypowym składem, w którym dominującym składnikiem jest fenantren. Nie stwierdzono obecności związków siarkowych.

**Szczawne** – próbka charakteryzuje się niską zawartością ESO – 295 ppm, w której dominuje frakcja żywic, stanowiąca 43,2%. Skład węglowodorów nasyconych jest nietypowy, z krótkim zakresem występowania szeregu homologicznego n-alkanów – od  $nC_{15}$  do  $nC_{25}$  przy jednocześnie wysokiej zawartości biomarkerów z grupy hopanów. Taki skład może być mieszaniną dwóch generacji węglowodorów (bimodalny rozkład), w tym jednej o niskiej dojrzałości, z bardzo wysokim udziałem substancji typu lądowego pochodzącej z roślin nagonasiennych. Oleanan znacznie przewyższa inne związki z tej grupy pentacyklicznych terpenów ( $ol/C_{30}hop = 1,77$ ) (rysunek 1.31, tabela 1.4). We frakcji aromatycznej występuje głównie fenantren, a fakt wysokiego udziału substancji lądowej potwierdza dodatkowo duża zawartość steranów  $C_{29}$ , w ilości 62%. Próbka ta wykazuje cechy najniższej dojrzałości według składu izomerów z grupy steranów oraz hopanów, wśród których obecny jest także moretan (M).

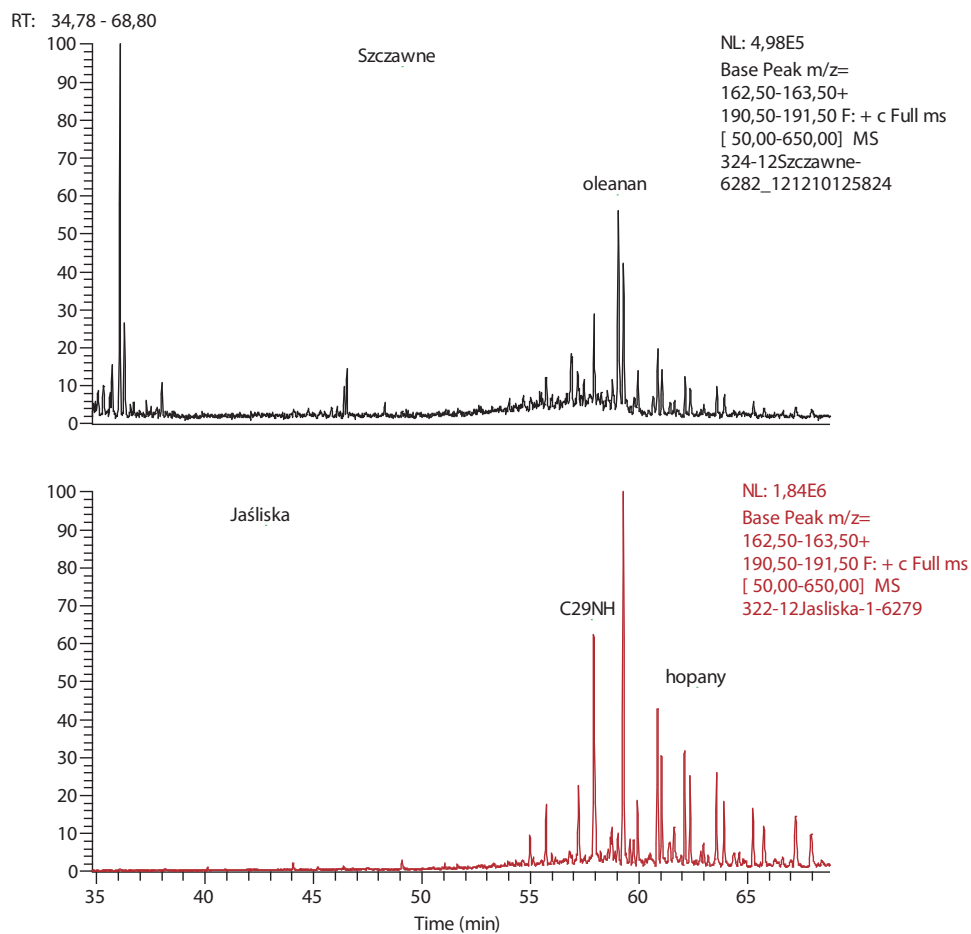
Cechą charakterystyczną tej próbki, wyrażoną poprzez skład biomarkerów, jest obecność związków z grupy 28-30 binorhopanów ( $m/z$  163), co może być dowodem na gwałtowne spłylenie wód. Próbka ta wykazuje wysoki wskaźnik tlenowości, odzwierciedlony poprzez dużą wartość wskaźnika pristanu do fitanu ( $Pr/Ph = 2,84$ ).

W próbce z rejonu **Smolnika** skład bituminów wskazuje na znacznie wyższą dojrzałość termiczną. Skład węglowodorów świadczy o środowisku wodnym tlenowym lub subtlenowym i udziale bakterii fotosyntezujących. Wśród biomarkerów widoczny jest oleanan na niskim poziomie, pomimo że udział steranów  $C_{29}$  sugeruje obecność substancji typu lądowego. Skład biomarkerów z grupy steranów i hopanów świadczy o poziomie dojrzałości w zakresie okna ropnego ( $Ro$  ok. 0,7%).

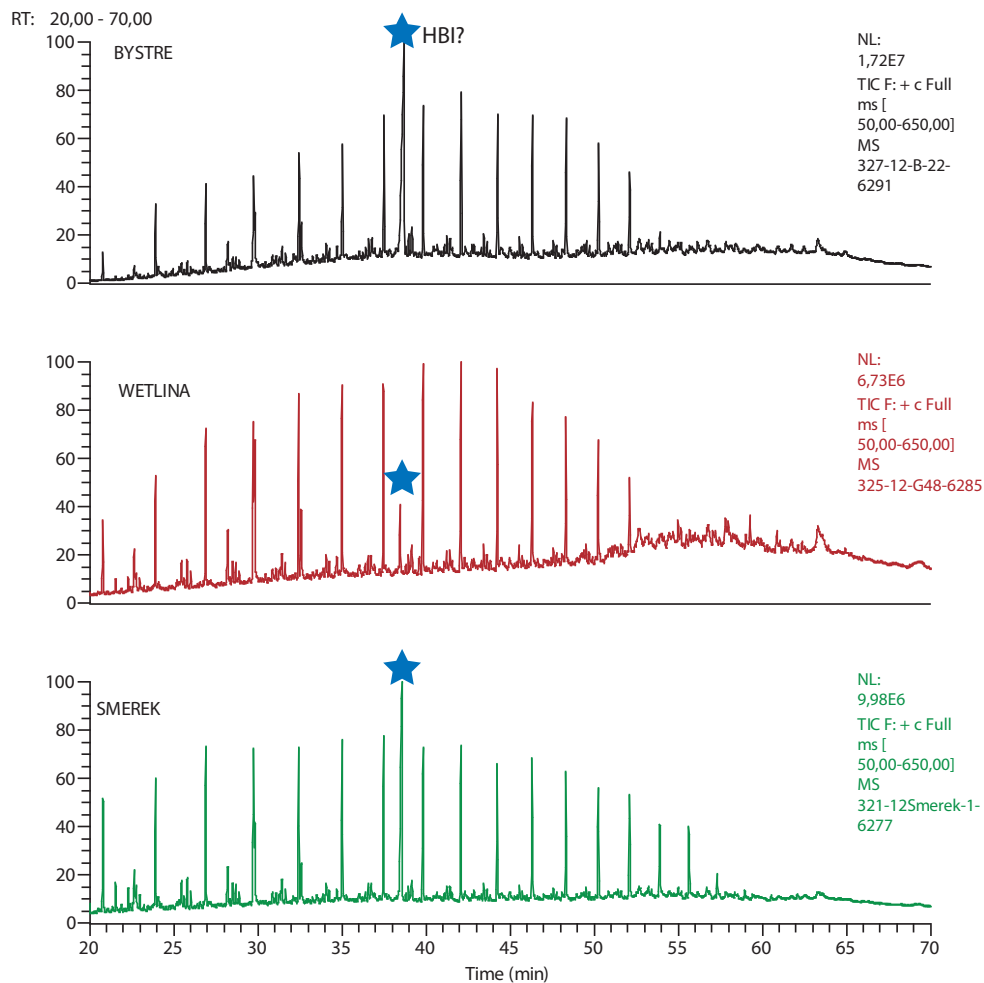
**Wetlina** – próbka pobranej skały z melanzu tektonicznego zawiera 1106 ppm ESO, w której większość, w sumie 69%, stanowią związki węglowodorowe (nasycone + aromatyczne). W składzie węglowodorów stwierdzono występowanie szeregu homologicznego n-alkanów w zakresie od  $nC_{13}$  do  $nC_{27}$  oraz cykloalkany, co świadczy o wysokiej dojrzałości. Pomiędzy  $nC_{20}$  i  $nC_{21}$  występuje pik, który może reprezentować HBI (rysunek 1.32), wskazujący na związek z diatomitami, podobnie jak w próbkach ze Smereka, Bystrego i Rabego.

Pozostałe cechy genetyczne, które można ocenić ze składu specyficznych związków, to:

- obecność środowiska tlenowego, co potwierdzają  $Pr/Ph > 1$  i wykładniczy kształt rozkładu hopanów;
- zdecydowany udział bakterii w destrukcji substancji organicznej;
- obecne związki siarkowe metyldibenzotiofen i pochodne.



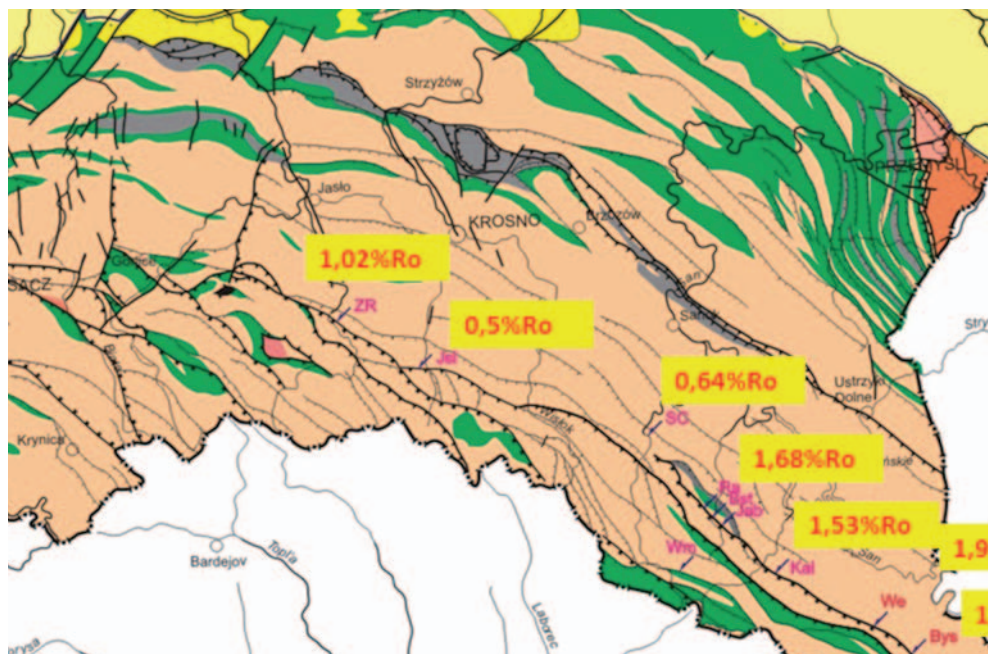
Rys. 1.31. Porównanie składu biomarkerów w próbkach o niskiej dojrzałości z rejonu Szczawnego (wysoka zawartość oleananu) i Jaślisk (znikoma zawartość oleananu)



Rys. 1.32. Skład węglowodorów nasyconych w próbkach z melanży z rejonów: Smerek, Wetlina i Wołosate, w których występują prawdopodobnie wysokorozgałęzione izoprenoidy (HBI)

Próbka ta wykazuje najwyższą dojrzałość (liczoną ze składu związków siarkowych) wśród wszystkich analizowanych próbek pobranych z melanży. Podobne cechy, poza dojrzałością, wykazuje próbka reprezentująca melanżę z odsłonięcia w Jabłonkach.

**Bystre i Rabe** – zawierają niższe ilości ESO, odpowiednio 307 ppm i 355 ppm, oraz podobny skład frakcyjny ESO, w którym znaczny udział, bo aż prawie 35%, mają związki żywiczno-asfaltenowe. Wśród węglowodorów nasyconych występują n-alkany w zakresie  $nC_{14}$ – $nC_{27}$ , świadczące o środowisku wodnym, pelagicznym, subtlenowym. Próbki te odznaczają się brakiem biomarkerów z grupy hopanów i steranów, co może być wynikiem wysokiej dojrzałości termicznej, o czym z kolei świadczą obliczone wskaźniki z rozkładu metylowych pochodnych fenantrenu i metylowych pochodnych dibenzotiofenu, co w przeliczeniu na wartość refleksyjności wityrynytu daje 1,93 i 1,68% Ro (rysunek 1.33).

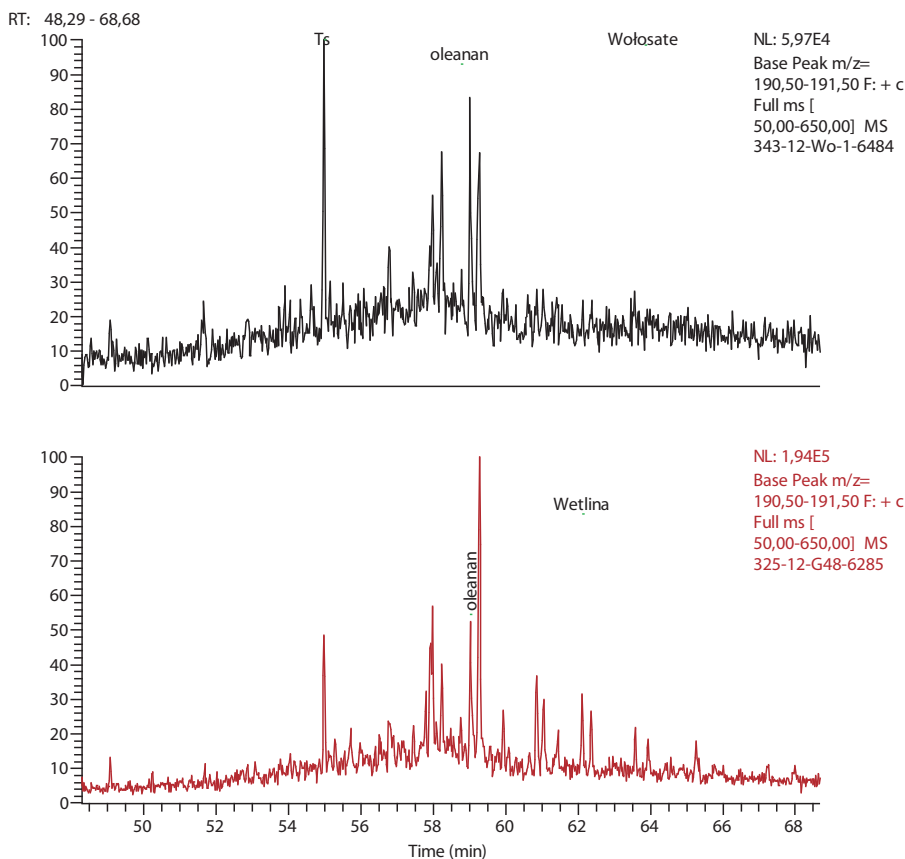


Rys. 1.33. Zmienność parametrów dojrzałości termicznej wyliczonych ze składu biomarkerów

**Wołosate i potok Bystry** – próbki pobrano z rejonu najbardziej wysuniętej na południe strefy jednostki śląskiej, gdzie stwierdzono najwyższą dojrzałość termiczną. W próbkach

tych występuje stosunkowo wysoka zawartość ekstraktów bitumicznych (ponad 1000 ppm) w składzie frakcyjnym, w którym węglowodory trzykrotnie przeważają nad heterozwiązkami, stąd  $HC/HZ = 3,0$ .

Frakcja nasycona charakteryzuje się obecnością n-alkanów w zakresie od  $nC_{14}$  do  $nC_{29}$ , z maksimum przy  $nC_{24}$ , co wskazuje na środowisko wodne pelagiczne, tlenowe ( $Pr/Ph = 1,44$  i  $1,86$ ). Przeważają węglowodory o nieparzystej liczbie węgli w cząsteczce. Węglowodory obecne w tej próbce cechuje wysoki poziom przeobrażeń termicznych, co odzwierciedla skład biomarkerów wszystkich charakterystycznych grup, czyli hopenów, steraanów, metylofenantrenów i związków siarkowych.



Rys. 1.34. Rozkład węglodorów z grupy hopenów ( $m/z = 191$ ) we frakcji nasyconej próbek Wołosate i Wetlina

Tabela 1.4. Wybrane wskaźniki geochemiczne obliczone ze składu biomarkerów dla próbek z odsłoneń powierzchniowych w strefie melanzj tektonicznych

Próbka	Sterany				Hopany			Frakcja atomatyczna			
	C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>	S/(S+R)	Ts/Tm	ol/hop	M/C30	MPI-1	RC <sub>1</sub>	MDBT	RC <sub>2</sub>
Zawadka Rymanowska 1	no	no	no	no	0,8	no	no	1,04	1,02	no	no
Smerek 2	brak steranów				no	no	no	no	no	no	no
Jaśliśka 2	21	29	50	0,42	0,72	no	0,17	0,09	0,46	no	no
Smolinik 1	22	32	46	0,54	1,89	no	0,13	0,52	0,71	no	no
Szczawne 2	12	26	62	0,42	0,53	1,77	0,2	0,4	0,64	no	no
Wetlina 48	24	29	47	0,54	1,49	0,41	0,16	0,78	0,87	19,29	1,92
Jablonki 5	brak steranów					brak hopanów		0,76	0,86	14,6	1,58
Bystre 22	brak steranów					brak hopanów		0,95	0,97	19,38	1,93
Rabe 13	brak steranów					brak hopanów		1,06	1,04	16	1,68
Kalinica 23	21	29	50	0,54	no	no	0,2	0,67	0,8	13,98	1,53
Kalinica 1	12	32	56	0,51	3,25	no	0,16	0,69	0,82	no	no
Wofosaty 1	no	no	no	0,6		brak hopanów		1,04	1,02	no	no
Potok Bystry 9	brak steranów				no	1,17	no	1,23	1,14	no	no

MPI-1 = 1,5(2-MP + 3-MP)/(P + 1-MP + 9-MP),

P – fenantren,

MP – metylofenantren,

RC<sub>1</sub>[%] = RC<sub>1</sub>% = 0,6 MPI-1 + 0,4 (Radke, 1988),

MDR = 4-MDBT/1-MDBT (Radke et al., 1986),

MDBT – metylobenzotiofen,

RC<sub>2</sub>[%] = 0,51 + 0,073MDR (Radke & Willish, 1994).

C<sub>27</sub> – %C<sub>27</sub>:αααR steran,

C<sub>28</sub> – %C<sub>28</sub>:αααR steran,

C<sub>29</sub> – %C<sub>29</sub>:αααR steran,

S/(S+R) = C<sub>29</sub>:ααα sterS/(C<sub>29</sub>:ααα sterS + C<sub>29</sub>:ααα sterR),

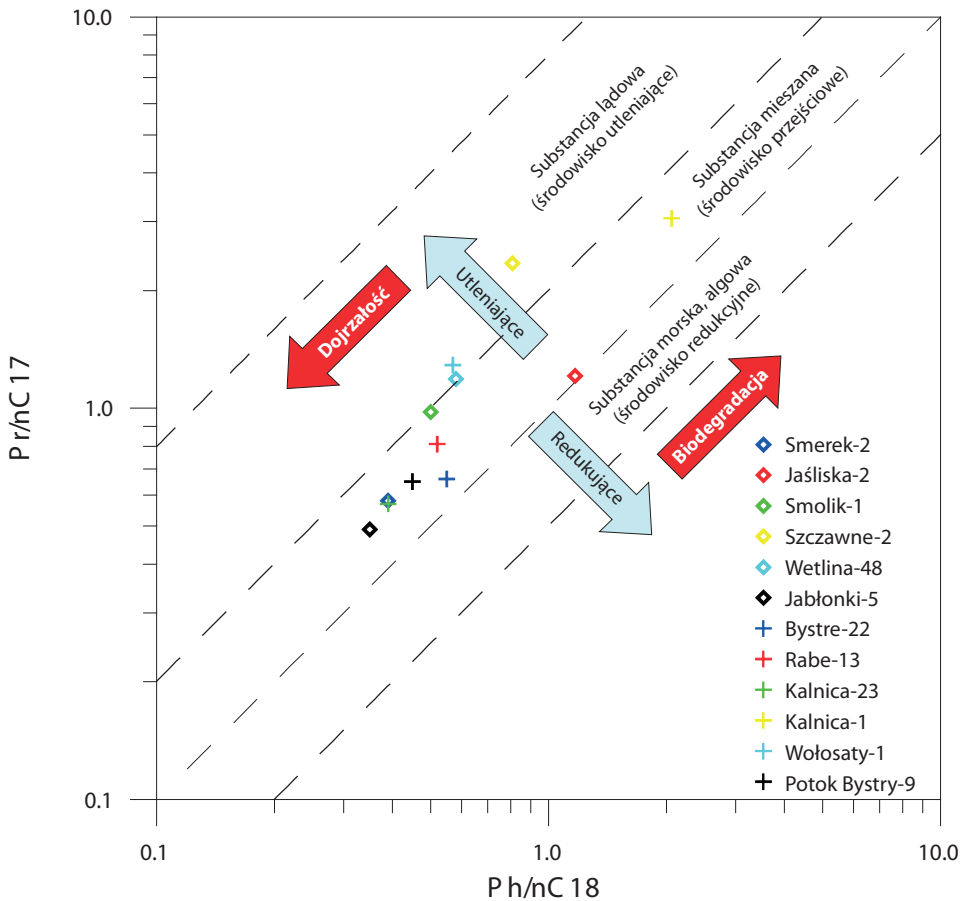
Ts – C<sub>27</sub>:18α trisnorhopan,

Tm – C<sub>27</sub>:17α trisnorhopan,

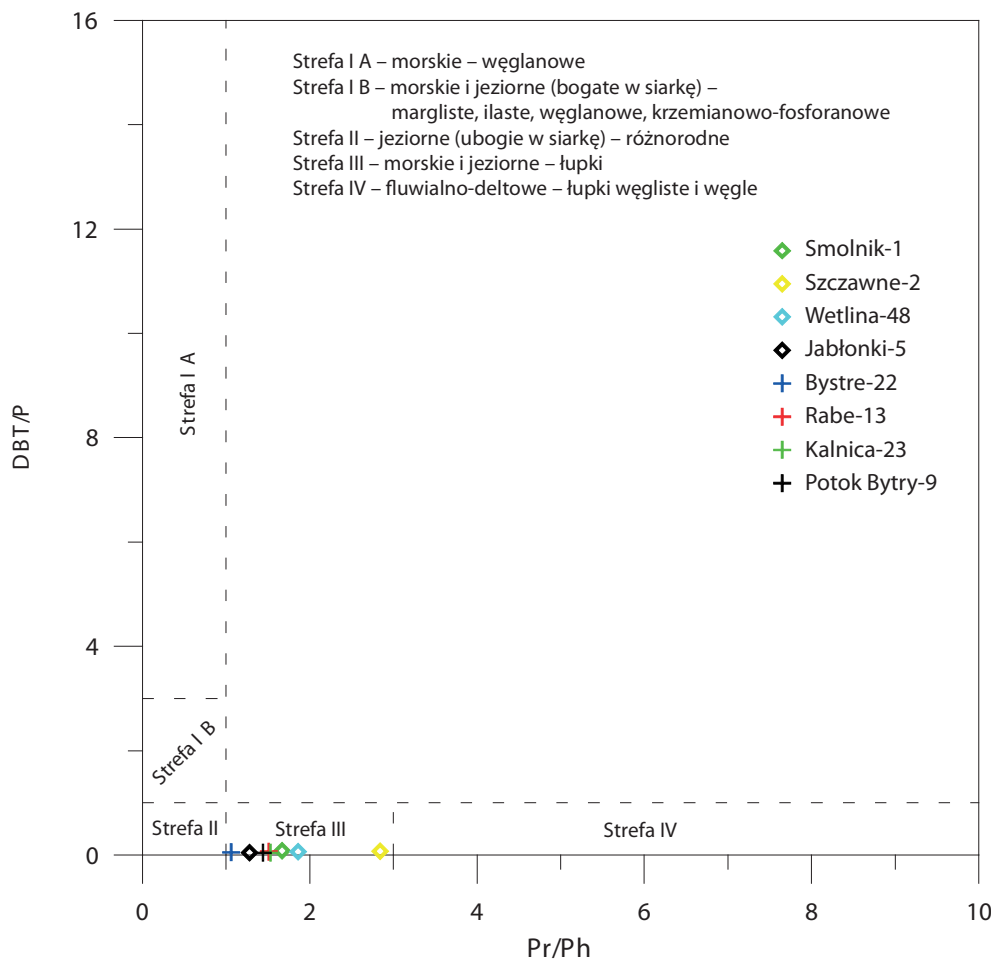
ol/hop = oleanan/C<sub>30</sub> hopan,

hop/ster = C<sub>30</sub> hopan/ΣC<sub>29</sub>sterany,

Dystrybucja n-alkanów wykazuje lekko bimodalny charakter, sugerując obecność dwóch źródeł generacji węglowodorów. Biomarkery występują w niskich stężeniach, co może być wynikiem albo bardzo wysokiej dojrzałości (bardzo prawdopodobne), albo dowodem na brak udziału bakterii w destrukcji substancji organicznej podczas sedimentacji. W próbkę z Wołosatego oleanan przeważa nad hopenem  $C_{30}$ , a jednocześnie obecne są tricykliczne terpeny, co dowodzi morsko-lądowego charakteru substancji źródłowej (rysunek 1.34).



Rys. 1.35. Diagram korelacyjny próbek bituminów z melanży tektonicznych z uwagi na typ środowiska sedimentacji



Rys. 1.36. Diagram korelacyjny na podstawie składu związków siarkowych oraz izoprenoidowych uwzględniający typ substancji osadowej

Uwzględniając wszystkie cechy genetyczne oparte na wynikach badań biomarkerów, nie można stwierdzić, że wszystkie próbki z melanzji tektonicznych pochodzą tylko z jednego źródła. Zdecydowanie odróżniają się próbki o wysokim wskaźniku tlenowości, czyli pochodzące ze Szczawnego, Wołosatego i Wetliny, które jednocześnie charakteryzują się najwyższym udziałem materiału typu lądowego. Te próbki można uznać za pochodzące z okresu kredy lub młodsze.



Należy także odnotować bardzo ważny fakt, że niektóre z próbek nie zawierają znacznika oleanowego, co może być wskazówką, iż próbki te można kojarzyć z osadami starszymi niż późnokredowe. Próbkami skalnymi reprezentującymi warstwy menilitowe, uznane jako potencjalne źródło węglowodorów w Karpatach, we wszystkich przypadkach, bez względu na lokalizację, zawierały oleanan – w różnych ilościach.

Wykonane badania geochemiczne w powiązaniu z analizą geologiczno-strukturalną będą mogły stanowić bazę do dalszych rozważań nad migracją węglowodorów i wpływem tektoniki na akumulację węglowodorów. Wyniki te posłużą także w pracach korelacyjnych ze znanymi odkrytymi akumulacjami rop naftowych w Karpatach Zewnętrznych.

## Literatura

- [1] Al-Ameri T. K., Al-Khafaji A. J., Zumberge J.: *Petroleum system analysis of the Mishrif reservoir in the Ratawi, Zubair, North and South Rumaila oil fields, southern Iraq*. GeoArabia, 2009, vol. 14, no 4, s. 91–108.
- [2] Barakat A. O., Mostafa A., El-Gayar M. S., Rullkotter J.: *Source-dependent biomarker properties of five crude oils from the Gulf of Suez, Egypt*. Organic Geochemistry 1997, vol. 26, issues 7–8, s. 441–450.
- [3] Bordenave M. L.: *Applied Petroleum Geochemistry*. Editions Technip, Paris 1993.
- [4] Curiale J. A., Cameron D., Davis D. V.: *Biological marker distribution and significance in oils and rocks of the Monterey Formation, California*. Geochim. Cosmochim. Acta 1985, vol. 49, issue 1, s. 271–288.
- [5] Hunt J. M.: *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman and Co., New York 1996, 743 s.
- [6] Jankowski L. S., Kopciowski R., Ryłko W.: *Geological map of the Outer Carpathians: borderlands of Poland, Ukraine and Slovakia*. Polish Geological Institute, Warsaw 2004.
- [7] Jucha S., Kotlarczyk J.: *Seria menilitowo-krośnieńska w Karpatach fliszowych*. Prace Geologiczne – Polska Akademia Nauk. Oddział w Krakowie. Komisja Nauk Geologicznych 1961, nr 4, s. 1–115.
- [8] Karnkowski P.: *Exploration and exploitation of oil and gas fields in Poland: a historical outline*. Przegląd Geologiczny 2007, vol. 55, nr 12/1, s. 1049–1059.

- [9] Kisielow W., Wdowiarz S.: *Geochemical investigation of crude oils from the Carpathians and Carpathian Foreland in Poland*. Proc. of the 7<sup>th</sup> World Petrol. Congress, 1967, Mexico, vol. 2, s. 533–542.
- [10] Kosakowski P., Więclaw D., Kotarba M. J.: *Charakterystyka macierzystości wybranych utworów fliszowych w przygranicznej strefie polskich Karpat zewnętrznych*. Geologia 2009, t. 35, z. 4/1, s. 155–190.
- [11] Koster J., Kotarba M. J., Lafargue E., Kosakowski P.: *Source rock habitat and hydrocarbon potential of Oligocene Menilite Formation (Flysch Carpathians, Southeast Poland): an organic geochemical and isotope approach*. [W:] Horsfield B., Radke M., Schaefer R. G., Wilkes H. (eds.): *Advances in Organic Geochemistry 1997. Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry. Part I. Petroleum Geochemistry*. Organic Geochemistry 1998, vol. 29, issues 1–3, s. 543–558.
- [12] Koster J., Rospondek M., Schouten S., Kotarba M., Zubrzycki A., Sinninghe Damste J. S.: *Biomarker geochemistry of a foreland basin: the Oligocene Menilite Formation in the Flysch Carpathians of Southeast Poland*. [W:] Horsfield B., Radke M., Schaefer R. G., Wilkes H. (eds.): *Advances in Organic Geochemistry 1997. Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry. Part I. Petroleum Geochemistry*. Organic Geochemistry 1998, vol. 29, issues 1–3, s. 649–669.
- [13] Kotlarczyk J., Leśniak T.: *Dolna część formacji menilitowej z poziomem diatomitów z Futomy w jednostce skolskiej polskich Karpat*. Wydawnictwo AGH, Kraków 1990, 74 s.
- [14] Kuśmierk J.: *Ewolucja ropogazoność Karpat polskich. Interpretacja zintegrowanych modeli systemu naftowego wschodniej części jednostek allochtonicznych*. Prace Geologiczne PAN 1995, nr 138, s. 1–92.
- [15] Mann U., Hantschel T., Schaefer R. G., Krooss B., Leythaeuser D., Littke R., Sachsenhofer R. F.: *Petroleum Migration: Mechanism, Pathways, Efficiencies and Numerical simulations*. [W:] Welte D. H., Horsfield B., Baker D. R. (eds.): *Petroleum and basin evolution*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1997, s. 403–520.
- [16] Matyasik I.: *Opracowanie modelu migracji węglowodorów w jednostce śląskiej na podstawie dyferencjacji wskaźników dojrzałości termicznej rop naftowych*. Projekt Badawczy Własny – Grant Nr 4 T12B 012 29, 2007.
- [17] Matyasik I.: *Potencjał węglowodorowy jednostki skolskiej polskich Karpat fliszowych*. Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu nr 140, Kraków, 2006, 97 s.

- [18] Matyasik I.: *System naftowy jednostki śląskiej i dukielskiej w rejonie Jasło–Krosno–Sanok*. Nafta-Gaz 2009, nr 3, s. 201–206.
- [19] Matyasik I., Dziadzio P. S.: *Reconstruction of petroleum system based on integrated geochemical and geological investigation: selected examples from middle Outer Carpathians in Poland*. AAPG Memoir 2005, vol. 84, s. 1–21.
- [20] Matyasik I., Kupisz L.: *Geologiczno-geochemiczne uwarunkowania generacyjne warstw menilitowych depresji strzyżowskiej*. Nafta-Gaz 1996, nr 11, s. 469–479.
- [21] Matyasik I., Słoczyński T.: *Szanse i ograniczenia w stosowaniu próbek z odsłonięć powierzchniowych do charakterystyki geochemicznej skał macierzystych*. Materiały konferencyjne. Ropa i gaz a skały klastyczne Polski, Czarna, 2009, 41 s.
- [22] Matyasik I., Steczko A.: *Wykorzystanie biomarkerów w korelacji geochemicznej rop naftowych ze złóż Bóbrka-Rogi i Iwonicz Zdrój w powiązaniu z charakterystyką genetyczną skał macierzystych*. Wiadomości Naftowe i Gazownicze 2008, nr 4, s. 4–11.
- [23] Matyasik I., Steczko A.: *Występowanie i zmienność specyficznych biomarkerów w skałach macierzystych utworów fliszu karpackiego*. Nafta-Gaz, 2004, nr 9, s. 451–456.
- [24] Matyasik I., Steczko A., Philp R. P.: *Biodegradation and migrational fractionation of oils from the Eastern Carpathians, Poland*. Organic Geochemistry 2000, vol. 31, issue 12, s. 1509–1523.
- [25] Matyasik I., Steczko A., Słoczyński T.: *Charakterystyka geochemiczna rop naftowych w oparciu o analizę biomarkerów. Ropy akumulowane w utworach fliszowych Karpat, Przedgórze Karpat i Niżu Polski*. Konferencja Naukowo-Techniczna GEOPETROL 2004, Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu nr 130, s. 137–140.
- [26] Matyasik I., Such P., Leśniak G.: *Ocena potencjału generacyjnego skał macierzystych oraz trendów zmian własności zbiornikowych w rejonie Rymanów–Targowisko–Iwonicz*. Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu nr 137, 2006, s. 1023–1029.
- [27] Mello M. R., Gaglianone P. C., Brassell S. C., Maxwell J. R.: *Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils*. Marine and Petroleum Geology 1988, vol. 5, issue 3, s. 205–223.
- [28] Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M.: *The biomarker guide. Vol. 2. Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history*. Ed. 2. University Press, Cambridge, 2005, 1132 s.

- [29] Picha F. J.: *Exploring for hydrocarbons under thrust belts – A channeling new frontier in the Carpathians and elsewhere*. AAPG Bull. 1996, vol. 80, s. 1547–1564.
- [30] Rajchel J.: *Litostratygrafia osadów górnego paleocenu i eocenu jednostki skolskiej*. Zeszyty Naukowe AGH, Geologia, 1990, t. 48.
- [31] Requejo A. G., Hieshima G. B., Hsu C. S., McDonald T. J., Sassen R.: *Short-chain (C21 and C22) diasteranes in petroleum and source rocks as indicators of maturity and depositional environment*. Geochimica et Cosmochimica Acta 1997, vol. 61, issue 13, s. 2653–2667.
- [32] Snowdon L. R., Stasiuk L. D., Robinson R., Dixon J., Dietrich J., McNeil D. H.: *Organic geochemistry and organic petrology of a potential source rock of early Eocene age in the Beaufort-Mackenzie Basin*. Organic Chemistry 2004, vol. 35, issue 9, s. 1039–1052.
- [33] Więclaw D., Kotarba M. J., Kołtun Y.: *Identification of kerogen type in the menilite shales of the Skole and Silesian units of the Polish and Ukrainian Carpathians*. 23<sup>rd</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, Torquay (England) 9–1.09.2007, P22-MO.

# Rozdział II. Ślady migracji węglowodorów – drogi migracji

GRZEGORZ LEŚNIAK

## Wstęp

Jednym z elementów systemu naftowego są drogi (ścieżki) migracji węglowodorów ze skał macierzystych do skał zbiornikowych, będące jednym z trzech równoprawnych elementów systemu naftowego. Ich poznanie pozwala na dokładne wyznaczenie miejsca potencjalnych pułapek, na stwierdzenie, jakie medium złożowe może występować w określonych strukturach, jak również na opisanie powstawania złóż i na ich lokalizację w górotworze.

Drogi migracji możemy analizować zarówno na podstawie próbek skał pobranych z rdzeni wiertniczych lub z odsłoneń terenowych (wychodniach warstw), jak i przy pomocy specjalistycznego oprogramowania oceniającego możliwe drogi migracji od skały macierzystej do skały zbiornikowej (oprogramowanie do analizy systemów naftowych). W niniejszej pracy przedstawiono obserwacje wykonane na rdzeniach wiertniczych reprezentujących potencjalne piaskowce zbiornikowe oraz na próbkach skał pobranych ze stref tektonicznych.

## Obserwacje na rdzeniach wiertniczych

W standardowych płytkach cienkich (szlifach) ślady migracji węglowodorów obserwowane są w formie inkluzji fluidalnych w cementach czy też jako pozostałość po migracji w formie tzw. martwej ropy [4]. Przeprowadzając analizę procesów diagenetycznych, możemy powiązać obserwowane ślady migracji z procesami diagenetycznymi oraz historią diagenezy, czyli z czasem rozwoju basenu, a nawet z realnym czasem wyrażonym w milionach lat.

Analizy piaskowców karpackich przeprowadzono na kilkuset próbkach (płytkach cienkich), reprezentujących wszystkie potencjalne skały zbiornikowe oraz wszystkie typy piaskowców – od dolnej kredy do oligocenu.

W piaskowcach karpackich, na podstawie obserwacji śladów węglowodorów, stwierdzono trzy etapy migracji węglowodorów [5, 6, 7]. Etapy te należy łączyć z rozwojem basenu – pierwsze dwa sprzed jego przebudowy tektonicznej i trzeci związany z przebudową tektoniczną. Pierwsze dwa etapy migracji węglowodorów obserwuje się w postaci inkluzji fluidalnych w cementach (tablice I–III). Są to inkluzje jedno- lub dwufazowe, zbudowane z węglowodorów (ropy) lub ropy i solanki. Ich położenie sugeruje, że mamy do czynienia z inkluzjami pierwotnymi, czyli że nie uległy one zmianie w trakcie diagenety. Inkluzje obserwowano w cementach kwarcowych (porowych i obwódkach regeneracyjnych) oraz w cemencie kalcytowym. W cemencie kalcytowym, który uległ rekrystalizacji, nie stwierdzono inkluzji węglowodorów.

Pierwszy i drugi etap migracji związane są z etapem eodiagenety. Inkluzje węglowodorów zaobserwowano w autigenicznym cemencie kwarcowym oraz w cemencie kalcytowym. Niewystępowanie inkluzji w wielu próbkach może świadczyć o istnieniu miejscami warstw uszczelniających lub o następujących podczas diagenety przemianach (m.in. rozpuszczaniu i rekrystalizacji spoiwa).

Trzeci etap migracji zachodził w najpóźniejszym etapie diagenety, określanym jako telodiagenetyza, przed całkowitym scementowaniem skały. Świadczy o tym obecność ropy naftowej (bituminów) w przestrzeni międzyziarnowej oraz w mikroporach powstałych w wyniku przemian diagenetycznych w obrębie szkieletu ziarnowego (tzw. martwa ropa) (tablice IV–VI). Obserwowano ślady ropy (bituminów) w częściowo przeobrażonych ziarnach skaleni potasowych, łuszczyków, w drobnych bioklastach węglanowych oraz – bardzo rzadko – w pęknięciach ziarn detrytycznych. Sposób ułożenia „martwej ropy” – bituminów – w strukturze skały wskazuje na jej syngenetyczne pochodzenie (wmgrowała do skały przed jej całkowitym scementowaniem lub nawet na etapie późnej sedymentacji). W próbkach, w których zaznacza się kierunkowe ułożenie łuszczyków, obserwowano zwiększoną impregnację ropą. Blaszkki łuszczyków utworzyły mikropułapki na ropę wygenerowaną na etapie wczesnej diagenety z niżej występujących skał macierzystych. Prawdopodobnie jest to związane z zachowaniem porowatości pierwotnej przez skałę w wyniku specyficznego ułożenia blaszek łuszczyków (oparcie blaszki o dwa ziarna lub więcej) i spowodowania tym samym jakby kierunkowego usztywnienia struktury skały. Impregnację ropą (bituminami) stwierdzono praktycznie we wszystkich badanych profilach, bez względu na rodzaj i rozmieszczenie spoiwa. Jedynie w próbkach, w których obecny jest cement węglanowy, obserwuje się zmniejszoną impregnację ropą.

W piaskowcach o dużej zawartości cementu węglanowego zaznacza się brak impregnacji węglowodorami, lecz występują szczeliny i mikroszczeliny wypełnione ropą.

Można stwierdzić, że impregnacja ropą nie ma związku z typem spoiwa, a jedynie z ilością cementu w skale lub miejscami z sąsiedztwem warstw uszczelniających. Dostrzeżono zwiększenie impregnacji ropą w próbkach o wyraźnym kierunkowym ułożeniu łyśczyków (laminacja). Sugeruje to, że migracja węglowodorów była skierowana nie tylko ku stropowi piaskowców, lecz również mogła postępować zgodnie z ich laminacją.

Na podstawie obserwacji inkluzji fluidalnych węglowodorów oraz śladów bituminów uznano, że w obrębie piaskowców wierzowskich, lgockich, istebniańskich i ciężkowickich występowały trzy etapy migracji węglowodorów, natomiast w piaskowcach śródmenilitowych i krośnieńskich wyróżniono dwa etapy migracji (drugi i trzeci – w stosunku do pozostałych piaskowców). W piaskowcach krośnieńskich, o dużej zawartości cementu węglanowego, zaznacza się brak impregnacji węglowodorami, obecne są natomiast szczeliny i mikroszczeliny wypełnione ropą. Prawdopodobnie szybka, prawie synsedymencyjna cementacja, jak również brak skał macierzystych dla węglowodorów w obrębie warstw krośnieńskich nie stworzyły warunków sprzyjających generacji ropy i jej migracji w obrębie piaskowców. Dopiero wczesnomiocenska tektonika spowodowała spękanie piaskowców i umożliwiła migrację ropy otwartymi szczelinami, stąd też brak śladów w mikrostrukturach skał (złoża ropy naftowej w piaskowcach krośnieńskich mają charakter porowo-szczelinowy). Wszystkie te etapy należy łączyć z rozwojem zbiornika fliszowego – pierwsze dwa przed jego przebudową tektoniczną i trzeci związany z przebudową tektoniczną [6, 7].

## Badania terenowe

W odsłonięciach terenowych zjawisko migracji węglowodorów uwidacznia się w formie wycieków ropy naftowej, ekshalacji gazu lub w postaci śladów po migracji ropy naftowej – jako wypełnienie szczelin czy też płaszczyzn uskoków ciężkimi frakcjami ropy naftowej (martwe bituminy), pozostałymi po odparowaniu lekkich frakcji. Nasycenie bituminami widoczne jest również w strefach melanży tektonicznych.

W Karpatach najczęściej można zaobserwować wycieki ropy naftowej oraz ekshalacje gazu ziemnego. Są one związane z otwartymi obecnie strefami tektonicznymi (uskoki, strefy melanży tektonicznych) i świadczą o występowaniu w głębi czynnych „źródeł” węglowodorów. Większość obecnych wycieków jest znana mieszkańcom okolic od kil-

kuset lat. Prowadzona w tych rejonach eksploatacja złóż ropy nie wpłynęła na zmiany w obserwowanych wyciekach, co świadczy o ich powiązaniu nie z eksploatowanymi złożami ropy, lecz prawdopodobnie z otwartymi strefami tektonicznymi (rejon Gorlic).

Ekshalacje gazu ziemnego stwierdzono również w rejonie stref tektonicznych. Wykonane tzw. zdjęcia gazowe (w latach 50. i 60. XX wieku jedna z metod poszukiwania złóż ropy i gazu) pokazują, że w rejonie głównych stref tektonicznych w Karpatach mamy do czynienia z podwyższoną zawartością gazu ziemnego. Próbkę gazu pobrane z ekshalacji w rejonie złoża ropy naftowej „Węglówka” nie wykazują powiązania ze złożem ropy naftowej, lecz mają charakter gazu termogenicznego o bardzo wysokiej zawartości metanu.

Bituminy powstałe po odparowaniu lekkich frakcji węglowodorów najczęściej obserwujemy w strefie melanży tektonicznych. Występują one zarówno jako „spoiwo” zmielonych skał obecnych w melanżu (mułowce, iłowce), jak i jako wypełnienie drobnych mikroszczelin oraz szczelin tektonicznych w większych okruchach skał w strefie melanży. W takich strefach bardzo często obserwuje się również drobne wypływy ropy naftowej i gazu ziemnego oraz specyficzny układ minerałów w szczelinach.

Prace badawcze skoncentrowano na strefie melanżu rozciągającej się na południe od obszaru centralnej depresji karpackiej – w tej strefie prowadzono już wstępne badania [1, 2, 3, 9, 10]. Opróbowano szerokie strefy melanży w rejonie bieszczadzkiem (rejon Wołosatego, Ustrzyk Górnych, Wetliny, Smereka i Kalnicy). Ponadto opróbowano strefę tzw. łuski Bystrego (rejon Jabłonek, Rabego; badania rozciągnięto na przedłużenie tej strefy aż po rejon Jaślisk). Dla porównania opróbowano także charakteryzujące się występowaniem melanży o różnorodnej genezie obszary centralnej depresji karpackiej, m.in. rejon Szczawnego oraz Zawadki Rymanowskiej.

W ramach prac terenowych pobrano 258 próbek skał ze stref melanży – z odsłoneń melanży w Jabłonkach, Bystrem, Rabem, Kalnicy, Smereku, Woli Michowskiej, z potoku Wołosaty, w Szczawnem, Jaśliskach, Wetlinie i Zawadce Rymanowskiej (rysunek 2.1). Z uzyskanej w ten sposób kolekcji próbek wykonano 155 płytek cienkich polerowanych nasyconych niebieską żywicą. Dla wytypowanych próbek wykonano analizę XRD i badania w SEM.

W analizie petrograficznej skupiono się na określeniu typu skał występujących w strefach melanżu, ich możliwego pochodzenia w porównaniu do skał karpackich, na typach mineralizacji w szczelinach oraz śladów migracji węglowodorów w przestrzeni porowej oraz w szczelinach.

Badania petrograficzne wykazały, że wśród pobranych próbek znajdują się próbki piaskowców, zlepieńców i węglanów.





## Wapienie

Węglany reprezentowane są przez wapienie mikrytowe (tablica IX, fotografie D–F; tablica XI, fotografia D). Są one zbudowane z bardzo drobnego mikrytu kalcytowego spojonego kalcytem. W węglanach obserwuje się mikroszczeliny zabudowane ziarnami kwarcu i kalcytu. Część mikroszczelin oraz większe szczeliny są zabudowane grubokrystalicznym kalcytem. Przestrzeń części mikroszczelin wypełniają węglowodory (martwa ropa).

## Zlepieńce

Zlepieńce (głównie orto-, nieliczne parazlepieńce) składają się z ziaren iłowców (silnie zażelazone), bardzo drobnych mułowców kwarcowych oraz okruchów bardzo drobno- i średnioziarnistych piaskowców (występują różnice w składzie mineralnym poszczególnych okruchów piaskowców) (tablica XI, fotografia A). Okruchy te spaja cement kwarcowy i węglanowy. Wielkość i obtoczenie ziaren w zlepieńcach są silnie zróżnicowane, przeważają ziarna o umiarkowanym stopniu obtoczenia, chociaż występują również ziarna ostrokrawędziste, jak i bardzo dobrze obtoczone.

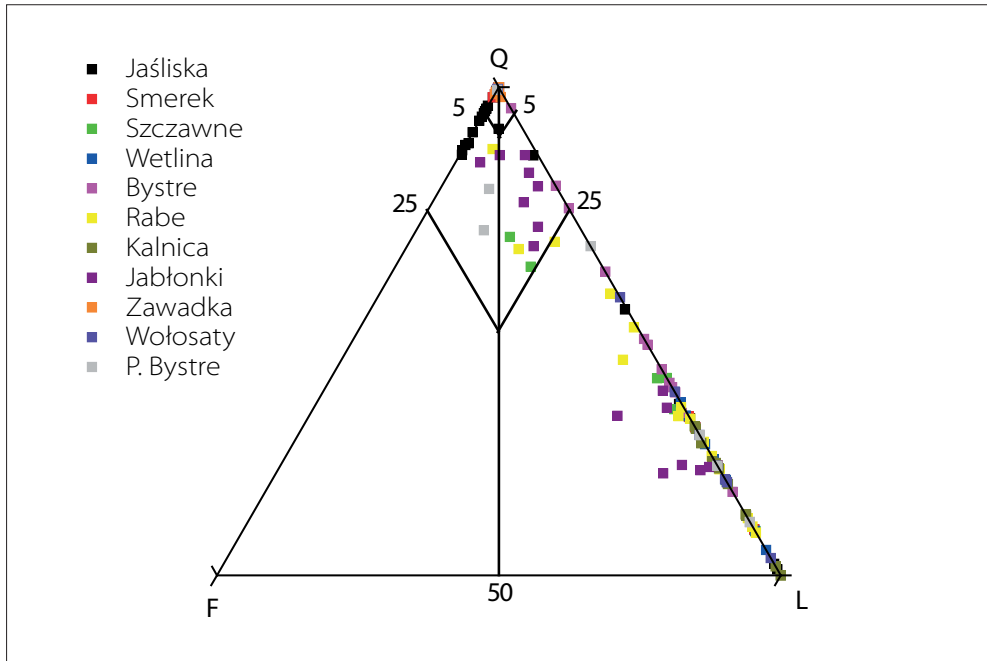
Skały krzemionkowe – gezy (tablica X, fotografie C–F), bardzo często pocięte żyłami kwarcowymi lub kalcytowymi, z bituminami pomiędzy kryształami kwarcu.

## Piaskowce

Na podstawie analiz planimetrycznych, opierając się na klasyfikacji Pettijohna [11], badane skały sklasyfikowano jako arenity lityczne, sublityczne i subarkozowe oraz waki sublityczne (tablice VII–XI). Wyniki zaprezentowano na trójkącie klasyfikacyjnym w rozbiciu na odsłonięcia.

Dominującym minerałem jest kwarc (od 12% do 90% objętości), obok niego występują skalenie (do 12,8%) o różnym stopniu przeobrażenia (z przewagą silnego) oraz okruchy skał magmowych, metamorficznych (okruchy kwarcytów, gnejsów i łupków kwarcowych), mułowców, iłowców i węglanów (od 2,82% do 51,3%). Jako minerały akcesoryczne obecne są: glaukonit (do 6%), blaszki łyszczyków (głównie muskowit – do 1,6%) oraz minerały ciężkie (piryt – do 12%, cyrkon, turmalin).

Ziarna kwarcu reprezentowane są przez ziarna monokrystaliczne, jak również ziarna polikrystaliczne (0–35%). W rejonie występowania spoiwa kalcytowego zaobserwowano ślady korozji ziarn kwarcu przez kalcyt. Stopień obtoczenia określono jako umiarkowany, choć stwierdzono również ziarna bardzo dobrze obtoczone. Skalenie reprezentowane są głównie przez skalenie potasowe. Plagioklasy obserwowano tylko jako pojedyncze ziarna.



Rys. 2.2. Pozycja badanych piaskowców w trójkącie klasyfikacyjnym Q-F-L

Okruchy skał reprezentowane są przez fragmenty skał magmowych (klasy granitu), metamorficznych (gnejsy, kwarcyty, łupki kwarcowo-łyszczkowe), osadowych (mułowce kwarcowe, piaskowce, iłowce), węglanowych (wapienie organodetrytyczne, mikrytowe, sparytowe). Z reguły należą do większych ziarn w skale. Sposób obtoczenia jest zróżnicowany. W próbkach o dużej zawartości okruchów dominują fragmenty wapieni mikrytowych i organodetrytycznych.

Glaukonit występuje w postaci ziarn detrytycznych, wtłoczonych pomiędzy twardsze ziarna. Bardzo często sposób rozmieszczenia glaukonitu sprawia wrażenie cementu podstawowego. Glaukonit znajduje się na różnych stopniach przeobrażenia, począwszy od świeżego (bez żadnych zmian) do częściowo przeobrażonego (ślady pirytyzacji, przechodzenie w tlenki żelaza).

Łyszczki reprezentowane są głównie przez muskowit. Biotyt występuje akcesorycznie; w kilku próbkach obserwowano detrytyczne chloryty.

Wśród minerałów ciężkich dominuje piryt, obecny w postaci pirytu fromboidalnego, jak i regularnych kryształów o pokroju sześciennym. Miejscami ma on charakter cemen-

tu – zabudowuje całą przestrzeń porową skały. W części skał obserwuje się podkreślenie laminacji romboidalnym pirytem.

Spoiwo badanych skał to neogeniczny cement kwarcowy w formie obwódek regeneracyjnych wokół ziarn kwarcu – kontaktowe, a miejscami porowe. Obok niego występuje cement kalcytowy (często z domieszką Mn lub Fe) o charakterze spoiwa podstawowego, a w niektórych miejscach porowego. Następnym rodzajem spoiwa to matriks ilasto-węglanowa lub ilasto-kwarcowa, często zabarwiona tlenkami i wodorotlenkami żelaza o typie podstawowym lub porowym. Miejscami ma ona charakter przemazów lub wtrąceń w postaci wkładek ilasto-żelazistych. Spoiwo jest niejednorodne i nierównomiernie rozmieszczone. W części próbek występuje kaolinit, zabudowujący przestrzeń porową lub też rozwinięty wzdłuż szczelin.

Badania petrograficzne pozwoliły na wyróżnienie w badanych piaskowcach trzech ich typów.

Typ pierwszy to arenity kwarcowe (tablice VI, VIII, fotografie A–B) – o cemencie kwarcowym i nielicznym węglanowym. Ze względu na budowę petrograficzną można je przyrównać do części złożowych piaskowców lgockich lub piaskowców kliwskich.

Typ drugi to arenity (arkozowe i sublityczne) o wyraźnej dominacji cementu kwarcowego (tablica VIII, fotografie E–F), oprócz którego występują dodatki cementu kalcytowego i matriks ilasto-kwarcowej. Piaskowce te ze względu na swoją budowę petrograficzną można przyrównać do piaskowców lgockich lub kwarcowych wkładek w piaskowcach istebniańskich.

Typ trzeci to piaskowce (waki i arenity – sublityczne i lityczne) o dominującym cemencie kalcytowym (tablica IX, fotografie A–C), z nielicznymi domieszkami cementu kwarcowego oraz matriks ilasto-kwarcowej i ilasto-węglanowej. Piaskowce te można przyrównać do piaskowców inoceramowych lub nielicznych ogniw piaskowców krośnieńskich.

Typ czwarty to piaskowce, w których dominuje matriks ilasto-węglanowa zabarwiona tlenkami Fe (tablica VIII, fotografie C, D). W pobranych próbkach brak było innego typu cementu. Materiał sprawiał wrażenie silnie zapiaszczonych iłowców.

## Opis odsłoneń

**Jaśliska** – z próbek pobranych z odsłoneń melanzu wykonano 17 płytek cienkich polerowanych. Na podstawie planimetru próbki te zostały zaliczone do arenitów kwarcowych, subarkozowych, sublitycznych i litycznych. Wszystkie próbki, poza arenitami litycznymi (o bardzo dużej zawartości okruchów węglanów), charakteryzują się stosunkowo

dużą zawartością łyszczyków (głównie muskowitz, akcesorycznie biotyt oraz pojedyncze ziarna detrytycznych chlorytów). Na podstawie składu petrograficznego występujące w tym odsłonięciu piaskowce o zawartości łyszczyków powyżej 10% można przyrównać do piaskowców inoceramowych lub istebniańskich, piaskowce lityczne do krośnieńskich, natomiast piaskowce kwarcowe do lgockich.

Analizowane skały pocięte są siecią żyłek kalcytowych i mikroszczelin. Żyłki kalcytowe przecinające skały wskazują na dwie generacje kalcytu. W jednym preparacie obok żyłki kalcytovej zaobserwowano duże ziarna kwarcu, będące jakby resztką żyłki kwarcowej. W części mikroszczelin stwierdzono wtórne mineralizacje kaolinitem (tablica XV, fotografia A) oraz związkami żelaza: tlenki i wodorotlenki (tablica XV, fotografia B). Mineralizację żelazem należy uznać za współczesną, powiązaną z wpływem wód meteorycznych, natomiast mineralizację kaolinitem należy powiązać z rozkładem skaleni i dopływem wód bogatych w CO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub>. W przestrzeni porowej obserwuje się stosunkowo duże ilości bituminów (do 8,95%) (tablica XV, fotografia C).

Na podstawie wykonanych analiz w melanżu w Jaśliskach można przyjąć następujący schemat przepływu roztworów przez skały, czyli schemat mineralizacji (wypełniania przestrzeni porowej):

bituminy (pory w skałach) → kwarc (?) → kalcyt → bituminy (szczeliny) → kaolinit → tlenki Fe

**Wola Michowska** – z próbek pobranych z odsłonięcia melanżu wykonano cztery płytki cienkie polerowane. Próbkę te zostały zaliczone do żył kalcytowych. Zatopione (porwane) są w nich fragmenty mułowców węglanowych, iłowców oraz arenitów litycznych. Żyłki kalcytowe wskazują na dwie generacje kalcytu. W porach pomiędzy kryształami kalcytu widoczne są bituminy. Ich ułożenie wskazuje na migrację pomiędzy pierwszą a drugą falą roztworów, z których powstawał kalcyt (tablica X, fotografie A, B).

Na podstawie wykonanych analiz w melanżu w Woli Michowskiej można przyjąć następujący schemat przepływu roztworów przez skały:

kalcyt → bituminy → kalcyt

**Smerek** – z próbek pobranych z odsłonięcia melanżu wykonano sześć płytek cienkich polerowanych. Na podstawie planimetru próbki te zaliczono do arenitów kwarcowych

(jedna próbka), litycznych (cztery próbki) i mułowca węglanowego. Opierając się na składzie petrograficznym, występujące w tym odsłonięciu piaskowce lityczne można zaliczyć do piaskowców inoceramowych lub krośnieńskich, natomiast piaskowce kwarcowe do piaskowców Igockich lub cergowskich.

Badane skały pocięte są siecią żyłek kalcytowych i mikroszczelin. Żyłki kalcytowe przecinające skały wskazują na dwie generacje kalcytu (tablica XVII, fotografia B). W przestrzeni porowej obserwuje się stosunkowo duże ilości bituminów (do 4,82%) (tablica XVII, fotografia C), które występują również pomiędzy kryształami kalcytu w żyłach kalcytowych oraz w kawernach zabudowanych przez kalcyt – wypełniając ich środek. W wypełnieniach kawern i żył kalcytowych pojawia się także kwarc (tablica XVII, fotografia A), którego ułożenie wskazuje, że jego migracja następowała po migracji bituminów.

Wykonane analizy w melanzu w Smereku pozwalają przyjąć następujący schemat przepływu roztworów przez skały, czyli schemat mineralizacji (wypełniania przestrzeni porowej):

bituminy (pory w skałach) → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w środku żyłek) →  
kwarc → tlenki Fe

**Szczawne** – z próbek pobranych z odsłonięcia melanzu wykonano siedem płytek cienkich polerowanych. Na podstawie planimetru próbki te zostały zaliczone do arenitów sublitycznych (dwie próbki) oraz litycznych. Arenity sublityczne charakteryzują się stosunkowo dużą zawartością łuszczyków (muskowit, biotyty, chloryty), jak również obecnością fragmentów skał magmowych i wylewnych. Na podstawie składu petrograficznego występujące w tym odsłonięciu piaskowce sublityczne można przyrównać do piaskowców istebniańskich, natomiast piaskowce lityczne do krośnieńskich lub inoceramowych.

Analizowane skały pocięte są siecią żyłek kalcytowych i mikroszczelinami. Żyłki kalcytowe przecinające skały wskazują na jedną generację kalcytu. W przestrzeni porowej występują bituminy (do 2,26%). Ich ułożenie w skale w stosunku do przebiegu żyłek kalcytowych wskazuje na ich wcześniejsze wpłynięcie w skałę od roztworów kalcytowych (tablica XVII, fotografia D).

Na podstawie przeprowadzonych analiz w melanzu w Szczawnem można przyjąć poniższy schemat przepływu roztworów przez skały, czyli schemat mineralizacji (wypełniania przestrzeni porowej):

bituminy (pory w skałach) → kalcyt → tlenki Fe

**Wetlina** – z próbek pobranych z odsłonięcia melanżu wykonano dziesięć płytek cienkich polerowanych. Próbkę te, na podstawie planimetru, zostały zaliczone do arenitów kwarcowych (dwie próbki), litycznych (siedem próbek) i mułowców (jedna próbka). Opierając się na składzie petrograficznym, występujące w tym odsłonięciu piaskowce kwarcowe można przyrównać do piaskowców lgockich lub istebniańskich, zaś lityczne do piaskowców krośnieńskich lub inoceramowych.

Badane skały pocięte są siecią żyłek kalcytowych i mikroszczelin. Żyłki kalcytowe wskazują na dwie generacje kalcytu (tablica XVII, fotografie E, F). W przestrzeni porowej obserwuje się do 2,27% bituminów. Bituminy są również obecne w żyłkach kalcytowych, w części środkowej, pomiędzy kryształami kalcytu. Bardzo często występują też w tych miejscach ziarna kwarcu. W piaskowcach kwarcowych odnotowuje się miejscowe wzbogacenie w kwarc (większe ziarna, cement kwarcowy), co mogłoby świadczyć o dopływie roztworów kwarcowych. Jest to jednak słabo widoczne i trudno to zaliczyć do żyłek kwarcowych. Być może są to tylko wzbogacenia w kwarc związane z sedymentacją.

Wykonane analizy w melanżu w Wetlinie pozwalają przyjąć następujący schemat przepływu roztworów przez skały:

bituminy (pory w skałach) → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w żyłach) → kwarc →  
tlenki Fe

**Zawadka Rymanowska** – z próbek pobranych z odsłonięcia melanżu wykonano osiem płytek cienkich polerowanych. Na podstawie planimetru próbki te zostały zaliczone do arenitów kwarcowych. Skład petrograficzny materiału wskazuje, że występujące w tym odsłonięciu piaskowce kwarcowe można przyrównać do piaskowców lgockich lub istebniańskich.

Analizowane skały pocięte są siecią żyłek kalcytowych i mikroszczelin. Przecinające skały żyłki kalcytowe wskazują na jedną generację kalcytu. W przestrzeni porowej obserwuje się do 1,52% bituminów (tablica XV, fotografia E), które występują również w żyłkach kalcytowych, w części środkowej (tablica XV, fotografia F), pomiędzy kryształami kalcytu. W niektórych próbkach możemy obserwować ślady tektonicznego zmielenia części piaskowca (tablica XV, fotografia D).

Na podstawie przeprowadzonych analiz w melanżu w Zawadce Rymanowskiej można przyjąć następujący schemat przepływu roztworów przez skały:

bituminy (pory w skałach) → kalcyt I → bituminy (w żyłach) → tlenki Fe

**Bystre** – z próbek pobranych z odsłonięcia melanżu wykonano 24 płytki cienkie polerowane. Na bazie planimetru próbki te zaliczono do arenitów kwarcowych (siedem próbek), sublitycznych (dwie próbki), arenitów litycznych (dziewięć próbek) oraz do skał krzemionkowych (sześć próbek) – określonych jako gezy. Na podstawie składu petrograficznego występujące w tym odsłonięciu piaskowce kwarcowe można przyrównać do piaskowców lgockich lub istebniańskich, natomiast piaskowce sublityczne i lityczne do inoceramowych lub niektórych ogniwi piaskowców krośnieńskich.

Badane skały pocięte są siecią żyłek kalcytowych, kwarcowych i mikroszczelin. W części próbek występują tylko żyłki kalcytowe, a w drugiej jedynie kwarcowe. W większości można jednak obserwować zarówno mineralizację kwarcem, jak i kalcytem. Wzajemne ułożenie poszczególnych kryształów pozwoliło na określenie kolejności ich krystalizacji. Często występują szczeliny zabudowane na brzegach kwarcem, z rozwiniętym na nich kalcytem (tablica XII, fotografie B, E). W przypadku kilku próbek obserwowano żyłki kwarcowe przecinające żyłki kalcytowe (tablica XII, fotografia C). Ilość bituminów w przestrzeni porowej sięga 4,06% (tablica XII, fotografia A). Bituminy występują również w żyłkach kalcytowych i kwarcowych. W obecnych w skałach mikroszczelinach zaobserwowano kryształy dolomitu oraz włóknistych węglanów (magnezyt, aragonit) (tablica XII, fotografia D). W części próbek pojawia się również gips; kolejność jego ułożenia w szczelinach sugeruje, że pojawił się on po migracji węglowodorów.

Na podstawie analiz w melanżu w Bystrem oraz wzajemnego położenia kwarcu, kalcytu i bituminów można przyjąć następujący schemat przepływu roztworów przez skały:

bituminy (pory w skałach) → kwarc I → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w żyłach) → gips → kwarc II → dolomit → (magnezyt, aragonit) → tlenki Fe

**Rabe** – z próbek pobranych z odsłonięcia melanżu wykonano 16 płytek cienkich polerowanych. Probki te, na bazie planimetru, zostały zaliczone do arenitów subarkozowych (jedna próbka), sublitycznych (dwie próbki), arenitów litycznych (12 próbek) oraz wapieni mikrytowych (jedna próbka). Skład petrograficzny pozwala przyrównać występujące w tym odsłonięciu piaskowce subarkozowe do piaskowców lgockich lub istebniańskich, a sublityczne i lityczne – do piaskowców inoceramowych lub niektórych ogniwi piaskowców krośnieńskich.

Analizowane skały pocięte są siecią żyłek kalcytowych, mikroszczelin i nielicznych kwarcowych. W kilku przypadkach obserwowano żyłki kwarcowe przecinające żyłki kalcytowe (tablica XIII, fotografia B). W przestrzeni porowej występuje do 5,57% bituminów,



podkreślają one laminacje skały – są zgodne z ułożeniem łyszczyków (tablica XIII, fotografia A). Bituminy obecne są również w żyłkach kalcytowych (tablica XIII, fotografia E); często w żyłkach kalcytowych obok bituminów pojawia się kwarc (tablica XIII, fotografie C, D). W występujących w skałach mikroszczelinach zaobserwowano obecność włóknistych węglanów (magnezyt, aragonit) (tablica XIII, fotografia F).

Analizy przeprowadzone w melanżu w Rabem oraz wzajemne położenie kwarcu, kalcytu i bituminów pozwalają na przyjęcie następującego schematu przepływu roztworów przez skały:

bituminy (pory w skałach) → kwarc I → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w żyłach) →  
kwarc II → (magnezyt, aragonit) → tlenki Fe

**Wołosaty** – z próbek pobranych z odsłonięcia melanżu wykonano osiem płytek cienkich polerowanych. Na podstawie planimetru próbki te zostały zaliczone do arenitów kwarcowych (jedna próbka) oraz litycznych (siedem próbek). Opierając się na składzie petrograficznym, występujące w tym odsłonięciu piaskowce kwarcowe można przyrównać do Igockich lub Istebniańskich, natomiast lityczne do piaskowców krośnieńskich lub inoceramowych.

Badane skały pocięte są siecią żyłek kalcytowych i mikroszczelin. Żyłki kalcytowe wskazują na dwie generacje kalcytu (tablica XVI, fotografie D, E). W przestrzeni porowej obserwuje się do 3,86% bituminów (tablica XVI, fotografia F). Bardzo często podkreślają one laminacje skały. Bituminy występują również w żyłkach kalcytowych, w części środkowej, pomiędzy kryształami kalcytu (tablica XVI, fotografie D, E). Bardzo często w tych miejscach obecne są także ziarna kwarcu.

Na podstawie analiz wykonanych w melanżu w potoku Wołosatym można przyjąć następujący schemat przepływu roztworów przez skały:

bituminy (pory w skałach) → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w żyłach) → kwarc →  
tlenki Fe

**Kalnica** – z próbek pobranych z odsłonięcia melanżu wykonano 23 płytki cienkie polerowane. Probki te, zgodnie z planimetrem, zaliczono do arenitów kwarcowych (trzy próbki), arenitów litycznych (12 próbek) oraz wapieni mikrytowych (sześć próbek). Na podstawie składu petrograficznego występujące w tym odsłonięciu piaskowce kwarcowe

można przyrównać do piaskowców Igockich lub istebniańskich, zaś piaskowce lityczne do inoceramowych lub niektórych ogniwi piaskowców krośnieńskich.

Analizowane skały pocięte są siecią żyłek kalcytowych i mikroszczelin. W przestrzeni porowej obserwuje się do 4,06% bituminów (tablica XIV, fotografia E). Bituminy występują również w żyłkach kalcytowych (tablica XIV, fotografie A, D), często w części środkowej pojawiają się ziarna kwarcu (tablica XIV, fotografia B). W większości próbek obserwuje się dwie generacje żyłek kalcytowych (tablica XIV, fotografia F). W części próbek stwierdzono wzbogacenie w kwarc – większe ziarna, cement kwarcowy – wyglądające jak szczelina zabudowana kwarcem. Jednak określenie tego miejsca jako szczeliny jest problematyczne, może to stanowić również efekt sedimentacji. W obecnych w skałach mikroszczelinach zaobserwowano występowanie włóknistych węglanów (magnezyt, aragonit). W części próbek pojawia się także gips (tablica XIV, fotografia C), którego kolejność ułożenia w szczelinach sugeruje, że pojawił się on po migracji węglowodorów.

Na podstawie analiz przeprowadzonych w melanżu w Kalnicy oraz wzajemnego położenia kwarcu, kalcytu i bituminów można przyjąć następujący schemat przepływu roztworów przez skały:

bituminy (pory w skałach) → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w żyłach) → gips →  
kwarc → (magnezyt, aragonit) → tlenki Fe

**Jabłonki** – z próbek pobranych z odsłonięcia melanżu wykonano 23 płytki cienkie polerowane. Na podstawie planimetru próbki zaliczono do arenitów kwarcowych (cztery próbki), subarkozowych (jedna próbka), sublitycznych (osiem próbek), arenitów litycznych (siedem próbek) oraz wapieni mikrytowych (dwie próbki) i ortozlepieńców (dwie próbki). Skład petrograficzny wskazuje, iż występujące w tym odsłonięciu piaskowce kwarcowe i subarkozowe można przyrównać do piaskowców Igockich lub istebniańskich, natomiast sublityczne i lityczne – do piaskowców inoceramowych lub niektórych ogniwi piaskowców krośnieńskich. Zlepienie prawdopodobnie powstały w strefie melanżu wskutek spojenia drobniejszych okruchów skalnych. Zbudowane są one z okruchów iłowców, mułowców i piaskowców.

Analizowane skały pocięte są siecią żyłek kalcytowych, kwarcowych i mikroszczelin. W części próbek obserwuje się tylko żyłki kalcytowe, a w części tylko żyłki kwarcowe (tablica XI, fotografia D). W większości można jednak stwierdzić zarówno mineralizację kwarcem, jak i kalcytem. Wzajemne ułożenie poszczególnych kryształów pozwoliło na określenie kolejności ich krystalizacji (tablica XI, fotografie B, C). Kwarc zabudowuje szcze-

liny i kawerny w skałach. Często występują szczeliny zabudowane na brzegach kwarcem z rozwiniętym na nich kalcytem. W kilku przypadkach zaobserwowano żyłki kwarcowe przecinające żyłki kalcytowe. Wyróżniono dwie generacje żyłek kalcytowych (tablica XI, fotografia F). W przestrzeni porowej występują bituminy, w ilości do 18,84%. Bituminy obecne są również w żyłkach kalcytowych i kwarcowych. W części próbek pojawia się także gips (tablica XI, fotografia E) (rozpoznanie potwierdzone analizą XRD i SEM). Kolejność jego ułożenia w szczelinach sugeruje, że pojawił się on po migracji węglowodorów.

Badania przeprowadzone w melanżu w Jabłonkach oraz wzajemne położenie kwarcu, kalcytu i bituminów pozwalają przyjąć następujący schemat przepływu roztworów przez skały:

bituminy (pory w skałach) → kwarc I → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w żyłach) → gips → kwarc II → tlenki Fe

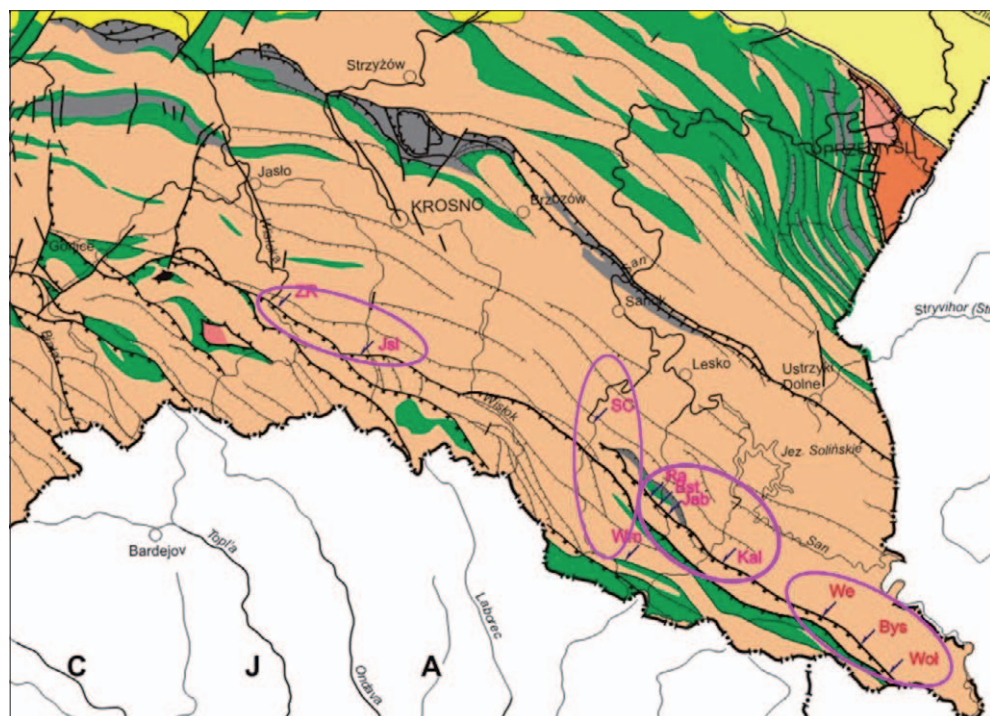
**Potok Bystre** – z próbek pobranych z odsłonięcia melanżu wykonano dziewięć płytek cienkich polerowanych. Na podstawie planimetru zaliczono je do arenitów kwarcowych (jedna próbka), subarkozowych (dwie próbki), litycznych (pięć próbek), a jedna próbka obejmuje żyłę kalcytową. Skład petrograficzny pozwala przyrównać występujące w tym odsłonięciu piaskowce kwarcowe i subarkozowe do lgockich lub istebniańskich, natomiast piaskowce lityczne do krośnieńskich lub inoceramowych.

Analizowane skały pocięte są siecią żyłek kalcytowych i mikroszczelin. Żyłki kalcytowe przecinające skały wskazują na dwie generacje kalcytu (tablica XVI, fotografie A, C). W przestrzeni porowej zaobserwowano do 5,08% bituminów. Bardzo często podkreślają one laminacje skały. Bituminy występują również w żyłkach kalcytowych, w części środkowej, pomiędzy kryształami kalcytu. Bardzo często obserwuje się także w tych miejscach ziarna kwarcu (tablica XVI, fotografia A).

Na podstawie wykonanych analiz w melanżu w potoku Bystre można przyjąć następujący schemat przepływu roztworów przez skały:

bituminy (pory w skałach) → kalcyt → bituminy (w żyłach) → kwarc → tlenki Fe

Przeprowadzone analizy przepływu fluidów umożliwiły podzielenie badanych odsłoneń na grupy (rysunek 2.3):



Rys. 2.3. Podział odsłoneń ze względu na typy mineralizacji

### Grupa I:

- **Jabłonki** – bituminy (pory w skałach) → kwarc I → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w żyłach) → gips → kwarc II → tlenki Fe
- **Bystre** – bituminy (pory w skałach) → kwarc I → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w żyłach) → gips → kwarc → dolomit → (magnezyt, aragonit) → tlenki Fe
- **Rabe** – bituminy (pory w skałach) → kwarc I → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w żyłach) → kwarc → (magnezyt, aragonit) → tlenki Fe
- **Kalnica** – bituminy (pory w skałach) → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w żyłach) → gips → kwarc → (magnezyt, aragonit) → tlenki Fe

## Grupa II:

- **Wołosaty** – bituminy (pory w skałach) → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w żyłach) → kwarc → tlenki Fe
- **Wetlina** – bituminy (pory w skałach) → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w żyłach) → kwarc → tlenki Fe
- **Potok Bystre** – bituminy (pory w skałach) → kalcyt I → bituminy (w żyłach) → kwarc → tlenki Fe
- **Smerek** – bituminy (pory w skałach) → kalcyt I → kalcyt II → bituminy (w środku żyłek) → kwarc → tlenki Fe

## Grupa III:

- **Jaśliska** – bituminy (pory w skałach) → kwarc (?) → kalcyt → bituminy (szczeliny) → kaolinit → tlenki Fe
- **Zawadka Rymanowska** – bituminy (pory w skałach) → kalcyt I → bituminy (w żyłach) → tlenki Fe

## Grupa IV:

- **Szczawne** – bituminy (pory w skałach) → kalcyt → tlenki Fe
- **Wola Michowska** – kalcyt → bituminy → kalcyt

Próby porównania piaskowców obserwowanych w próbkach z melanży z piaskowcami karpackimi napotykać na drobne lub też większe problemy interpretacyjne. Stosunkowo dużo piaskowców karpackich posiada bardzo podobny skład mineralny, a różnią się tylko wiekiem. Bardzo często zróżnicowanie próbek pobranych w niewielkich odległościach w tym samym profilu jest dużo większe niż dla uśrednionych parametrów w sąsiednich profilach. Próbkę analizowaną w melanżach starano się dopasować do piaskowców występujących w rejonach sąsiednich lub też do skał, które mogły być wciągnięte w strefę melanżu. Większym problemem jest przyporządkowanie obecnych w melanżach wapieni mikrytowych do konkretnych skał albo profili karpackich. W Karpatach wapienie występują niekiedy w warstwach krośnieńskich – wapienie jasielskie oraz w warstwach cieszyńskich – wapienie cieszyńskie. Wapienie jasielskie należą do marglistych, więc nie można ich porównać z wapieniami obecnymi w melanżach. Z kolei wapienie cieszyńskie są opisywane jako pelitowe, zatem można byłoby je porównać z wapieniami z melanży. W rejonie, w którym stwierdzono występowanie wapieni mikrytowych w melanżach,

w profilach brak obecności wapieni cieszyńskich; profil obejmuje młodszą część warstw cieszyńskich (por. profil tzw. łuski Bystrego w okolicach Rabego). Być może wapienie obserwowane w melanżach pochodzą z podłoża Karpat. Tego typu wapienie znane są z osadów paleozoiku. Jednak potwierdzenie tego faktu wymaga większej kolekcji próbek i serii dodatkowych badań.

Kolejny problem to migracja fluidów. Badane melanże podzielono na cztery główne grupy, biorąc pod uwagę kolejność przepływów przez szczeliny roztworów (kolejne mineralizacje) i węglowodorów. Porządek ten można wyznaczyć na podstawie położenia poszczególnych mineralizacji w szczelinie (od brzegu szczeliny do środka). W przypadku analizowanych skał (stref melanży) kolejność mineralizacji można określić następująco:

kwarc I → kalcyt I → kalcyt II → węglowodory → kwarc II → gips

Za takim ułożeniem przemawiają sekwencje obserwowane w większości próbek. W niektórych stwierdzono odstępstwo od podanego wyżej porządku (np. brak pierwszej lub drugiej generacji kwarcu, lub ewentualnie obu, brak gipsu), lecz może ono być spowodowane np. dokładnym zacementowaniem skały na wcześniejszym etapie mineralizacji i powstaniem kolejnych szczelin w innym miejscu lub z głębokością „zakorzenia” melanżu. Pojawienie się gipsu może natomiast świadczyć o głębokości zakorzenia strefy melanżu. W analizowanych rejonach występowanie gipsu pokrywa się z obecnością bituminów o najwyższej dojrzałości.

Wyjątkiem od tej reguły jest melanż Szczawne, w którym stwierdzono tylko bituminy i mineralizację kalcytem. Jest to jednak związane z jego położeniem w środku CDK (centralnej depresji karpackiej).

We wszystkich próbkach można zaobserwować wypełnienie przestrzeni porowej lub szczelin przez węglowodory. Prawdopodobnie mamy tutaj do czynienia z dwiema migracjami ropy naftowej: jedną wypełniającą przestrzeń porową i drugą związaną z wypełnieniami w szczelinach. Roztwory migrujące szczelinami wypełniły przestrzeń porową – uszczelniły również brzegi szczelin i nie pozwoliły na późniejsze wplynięcie ropy w przestrzeń porową – ropa pozostaje tylko w szczelinach. Prawdopodobnie pierwszą migrację ropy naftowej należy połączyć jeszcze z etapem przed powstaniem pierwszych szczelin; powinna ona być umiejscowiona przed zaangażowaniem tektonicznym tych skał – przed powstaniem melanżu tektonicznego (skały znajdowały się wówczas na złożach pierwotnych). Świadczy o tym bardzo częste podkreślanie laminacji skały węglowodorami.

Wy tłumaczenie genezy roztworów krążących w strefach melanży, wpływających na ich mineralizację, wydaje się stosunkowo proste. Roztwory kalcytowe (mineralizacja kalcytem) mogą być związane z typowymi wodami karpackimi, bogatymi w wodorowęglany. Jednak badania izotopowe wykonane dla żył kalcytowych z piaskowców krośnieńskich wskazywały temperatury rzędu 110–130°C, a badania przeprowadzone dla cementów kalcytowych pokazywały maksymalne temperatury do 55–60°C [8]. Roztwory z dużą zawartością krzemionki można również powiązać z rozpuszczaniem warstw bogatych w igły gąbek (dolna kreda), ale badania inkluzji w kryształach kwarcu (diamenty mar-maroskie) wykonane przez K. Jarmołowicz-Szulc [3] wskazują temperatury krystalizacji powyżej 100°C.

Z powodu stosunkowo wysokich temperatur roztworów mineralizujących strefy melanży należy przyjąć, że mamy do czynienia z roztworami pochodzącymi z głębi zbiornika (głębokości ponad 5 km) lub z podgrzanych stref.

Zastanawiające jest również pojawienie się gipsu w części melanży. Jeśli jednak zwrócimy uwagę na wykonane badania geochemiczne, rozwiązanie tego problemu staje się stosunkowo proste: na skutek wysokiej temperatury następuje degradacja ropy (bituminów), w wyniku czego powstaje  $H_2S$ , rozpuszczający się w wodach i tworzący kwas, z którego – poprzez reakcję z innymi solami (węglanami) – powstaje gips. Można więc stwierdzić, że występowanie gipsu w melanżach związane jest z przerobieniem substancji macierzystej w temperaturze powyżej 100°C, co stanowi potwierdzenie temperatur roztworów kalcytowych i kwarcowych.

Kolejnym przykładem pokazującym ważność stref melanży tektonicznych czy też stref uskokowych o bardzo głębokim zakorzenieniu jest problem wód w Karpatach. W rejonie stref uskokowych występują wody o silnie zróżnicowanej mineralizacji. W rejonie masywu Babiej Góry stwierdzono obecność pięciu różnych typów wód, od wód słodkich poprzez szczawy aż do wód siarkowych. W rejonie Szczawnicy, Krynicy, Muszyny, Tylicza, Wapiennego również występują wody o zdecydowanie różnej mineralizacji i zróżnicowanym nasyceniu dwutlenkiem węgla oraz o zmiennym nasyceniu jodem i bromem. Do dzisiaj w sposób jasny nie zostało wyjaśnione pochodzenie tak zróżnicowanych wód. Genezę wód siarkowych tłumaczy się powiązaniem ich z produktami rozpadu substancji macierzystej. Natomiast na pytanie, skąd pochodzi dwutlenek węgla – do dzisiaj nie ma prostego i jasnego wytłumaczenia. Powiązanie jego pochodzenia z „karpackim wulkanizmem” nie jest do końca przekonujące.

Większość „źródeł wód mineralnych” w rejonie karpackim ma związek ze strefami tektonicznymi. Można postawić hipotezę, że występowanie konkretnej mineralizacji w wodach związane jest z głębokością zakorzenienia tej strefy i ze skałami, do której ta strefa sięga.



## Podsumowanie

Opisane strefy melanży tektonicznych są szczególnie dobrze rozwinięte na obrzeżach centralnej depresji karpackiej. W południowym jej obrzeżeniu bardzo dobrze rozwinięta jest strefa melanżu ciągnąca się od Bieszczadów w kierunku Gorlic, z którą związane są układy geometryczne o charakterze struktur „kwiatowych” włączające w układy geometryczne brzeżne fragmenty kontaktujących ze sobą jednostek tektonicznych: dukielskiej, przeddukielskiej i śląskiej. Podobnie też na północnym obrzeżeniu rozwija się, pokrewna w genezie tektonicznej, strefa tworząca układy struktur „kwiatowych” rozwinięta wzdłuż obszaru kontaktu jednostek: śląskiej, węglowieckiej i skolskiej. Warto zauważyć, że wzdłuż analogicznych, jeśli chodzi o genezę tektoniczną, stref ograniczeń centralnej depresji karpackiej rozwinięty jest ciąg złóż ropy i gazu, m.in. złoża Wetlina, Fulusz, Mrukowa, Kryg, złoża gorlickie, natomiast od strony północnej – ciąg złóż i wycieków ropy, m.in. Bandrów, Łodyna, Brelików, Wańkowa, Strachocina, Wola Jasienicka czy Węglówka. Złoża te nie są związane z konkretną jednostką tektoniczną, a tylko z układem przestrzennym i ścieżkami migracji.

Strefy melanży wykazujące silne oznaki (wieloetapowej) mineralizacji wydają się główną ścieżką migracji węglowodorów (przynajmniej na pewnych etapach deformacji tektonicznych, na innych etapach zaś mogą stanowić doskonałą skałę uszczelniającą). Strefy melanży mają głębokie „zakorzenie”, a także, być może, łączność tektoniczną z podłożem Karpat lub też odtwarzają założenia tworzącej się w oligocenie tektonicznej struktury centralnej depresji karpackiej (CDK), ograniczonej potężnymi strefami rozłamów. Strefy melanży mogą być zatem pośrednim dostawcą informacji o budowie geologicznej podłoża (należy wziąć pod uwagę kontaktujące prawdopodobnie z południowym obrzeżeniem tektonicznym CDK podniesienie podłoża Karpat, strefa Jaślik) – skały podłoża mogą być wciągnięte w strefę melanży w wyniku ścięć pozasekwencyjnych.

Rozpoznanie generacji, charakteru i genezy uwięzionych w melanżach rop ma znaczenie dla ukierunkowania poszukiwań ropy naftowej. Szczególnie istotna jest strefa południowego obrzeżenia CDK – szerokie strefy melanży, bogate w mineralizację, i unikalny charakter skał zawartych w melanżach, obcych profilom tzw. fliszu, wskazują możliwość wciągnięcia w strefy melanży skał podłoża, jak też potwierdzają sugerowane badaniami sejsmicznymi podniesienie podłoża w bezpośrednim sąsiedztwie południowego obrzeżenia CDK.

Proces ciągłej migracji obserwowany od lat w wielu polach naftowych (dla porównania: pola naftowe w okolicy Gorlic, Bóbrki, Potoku) sugeruje istnienie centrum zasilania związanego z dużymi głębokościami w rejonie CDK bądź w jej najbliższym sąsiedztwie – możliwe nawet, że w wysoko wyniesionej strefie podłoża.



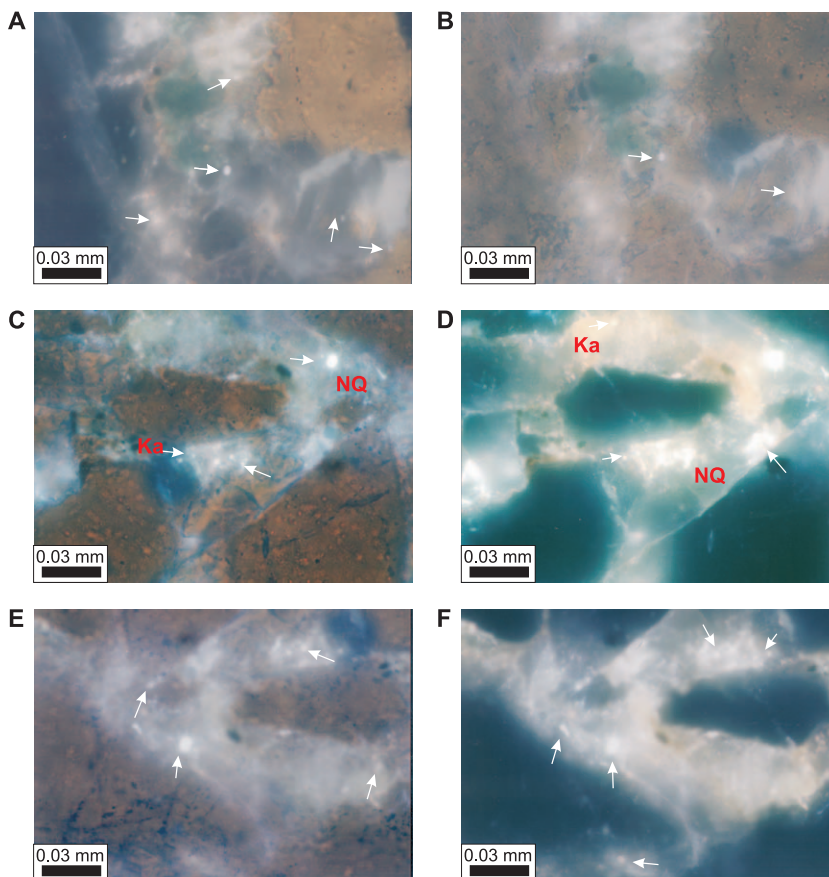
Należy zwrócić uwagę na jeszcze jeden fakt: gaz pobrany z ekshalacji w potoku w rejonie Węglówki ma charakter gazu termogenicznego, a nie towarzyszącego ropie (pobrany w rejonie złoża ropy Węglówka). Podobny charakter ma gaz zaokludowany w rdzeniach z otworu Dukla. Złoże gazu termogenicznego występuje również w Wetlinie. Tak więc źródła gazu termogenicznego obecne są na południowej i północnej stronie CDK. Ścieżkami migracji tych gazów są prawdopodobnie strefy głęboko zakorzenionych melanży – gaz jest pochodzenia termogenicznego. Jego źródłem są skały macierzyste położone w „oknie suchego gazu”, czyli na głębokościach powyżej pięciu kilometrów. Czy są to skały karpackie, czy też paleozoiczne – trudno jednoznacznie określić. Jedno jest natomiast pewne: ścieżkami migracji z takich głębokości i przy obecnie rozpoznanej (uznawanej za poprawną) budowie CDK mogą być tylko głębokie strefy tektoniczne (np. strefy melanży).

Oprócz migracji strefami tektonicznymi w Karpatach występują przynajmniej trzy etapy migracji. Bardzo często w skałach obserwuje się impregnację ropą jako podkreślenie laminacji – jest to proces syngedymentacyjny – czyli migracja następowała już na etapie bardzo wczesnej sedymentacji i była to migracja nie pionowa, ale wzdłuż warstw piaskowcowych. Prawdopodobnie prowadziła ona strefami tektonicznymi z niżej leżących warstw macierzystych.

Wszystkie zjawiska (procesy) w przyrodzie, w tym również migracja węglowodorów, przebiegają na drodze jak najmniejszego wydatku energii. Według podręcznikowych teorii migracja węglowodorów przebiega od skały macierzystej do zbiornikowej, wzdłuż warstwy porowatej. Jeśli występuje taki schemat migracji, wówczas wzdłuż całej drogi migracji powinny być zachowane jej ślady, a w każdej możliwej pułapce na drodze migracji powinno znajdować się złożo węglowodorów. Jeśli tak nie jest, to najprawdopodobniej drogi migracji w danym rejonie przebiegały inaczej. W większości przypadków, przyjmując, że natura dąży do „najmniejszego oporu”, migracja węglowodorów powinna następować wzdłuż stref o najniższym oporze przepływu, czyli strefami tektonicznymi – uskokami tektonicznymi lub strefami melanży. Dopiero po dotarciu mediów do dobrych skał zbiornikowych następuje napełnienie struktury. Należy zwrócić uwagę, że występowanie stref tektonicznych o dużych przepuszczalnościach łączy się z reżimem ekstensywnym w górotworze. Strefy związane z reżimem kompresyjnym górotworu (nasunięcia) z reguły są strefami uszczelniającymi i nie należy spodziewać się w nich możliwości migracji fluidów, a jeśli doszłoby do tego, to jedynie w bardzo ograniczonym zakresie. Drogi migracji związane ze strefami tektonicznymi są otwierane lub zamykane w zależności od reżimu naprężeń w górotworze. Dla oceny czasu migracji istotne więc będzie powiązanie czasu migracji węglowodorów z reżimem panującym w górotworze (ekstensja lub kompresja).

Ostatecznie uformowana struktura tektoniczna Karpat sprzyja „współczesnej” generacji i migracji węglowodorów, których źródło znajduje się w głęboko położonych warstwach macierzystych. Kierunki migracji określa przebieg uskoków oraz warstw o dobrych parametrach filtracyjnych. Utworzone wcześniej pułapki złożowe mogą być nadal dopełniane węglowodorami. Kierunki migracji węglowodorów w obrębie większości skał Karpat należałoby określić, jako prostopadłe do osi istniejących fałdów.

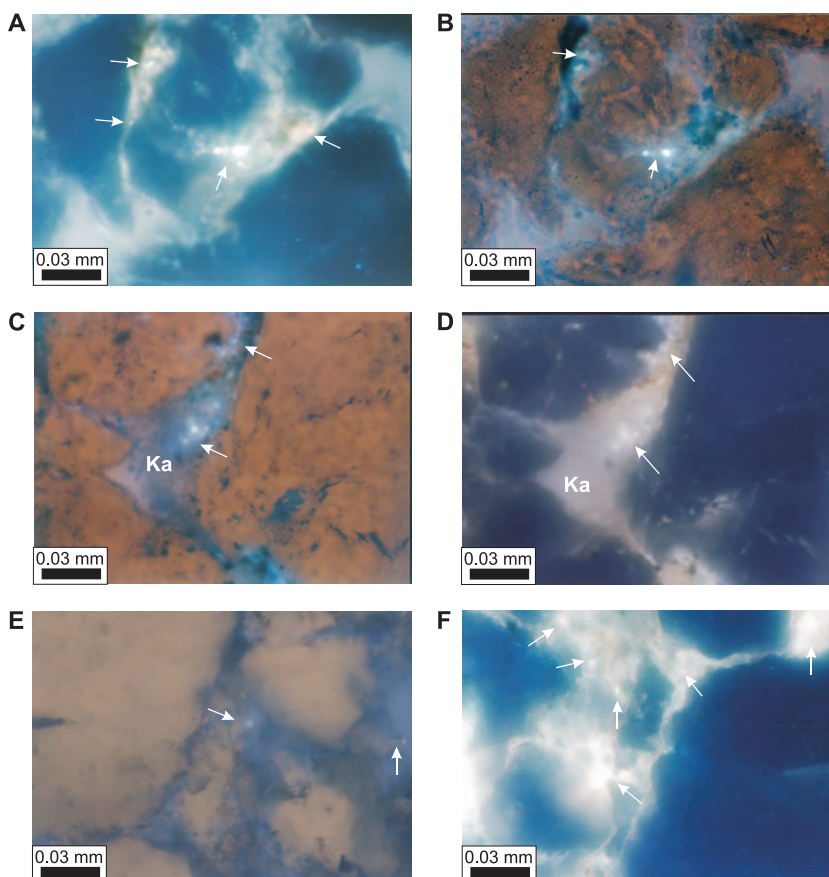
TABLICA I



## Mikrofotografie płytek cienkich - piaskowce istebniańskie

- A.** - Osobnica - 138, głęb. 1297.5m - FL (fluorescencja)- IM (imersja) - piaskowiec zawierający inkluzje węglowodorów ciekłych w cemencie kwarcowym (strzałki wskazują inkluzje).
- B.** - Osobnica - 138, głęb. 1669.9m - FL - IM - piaskowiec zawierający inkluzje ciekłych węglowodorów (strzałki) w autigenicznym spoiwie kwarcowym .
- C.** - Osobnica - 138, głęb. 1926.2m - FL - IM - piaskowiec zawierający inkluzje ciekłych węglowodorów (strzałki) w cemencie kwarcowym (NQ) i cemencie kalcytowym (Ka).
- D.** - Osobnica - 140, głęb. 1127.7m - FL - IM - piaskowiec zawierający inkluzje ciekłych węglowodorów (strzałki) w cemencie kwarcowym (NQ) oraz w cemencie kalcytowym (Ka).
- E.** - Osobnica - 140, głęb. 1543.8m - FL - IM - piaskowiec zawierający inkluzje ciekłych węglowodorów (strzałki) w cemencie kwarcowym.
- F.** - Równe - 1, głęb. 1602.5m - FL - IM - piaskowiec zawierający inkluzje węglowodorów ciekłych (strzałki) w cemencie kwarcowym.

## TABLICA II



### Mikrografie płytek cienkich - piaskowce ciężkowickie

**A, B.** - Draganowa - 1, głęb. 1333.7m - piaskowiec zawierający inkluzje ciekłych węglowodorów (strzałki) w cemencie kwarcowym.

fot. A; FL - IM, fot. B;- FL-IM plus światło przechodzące.

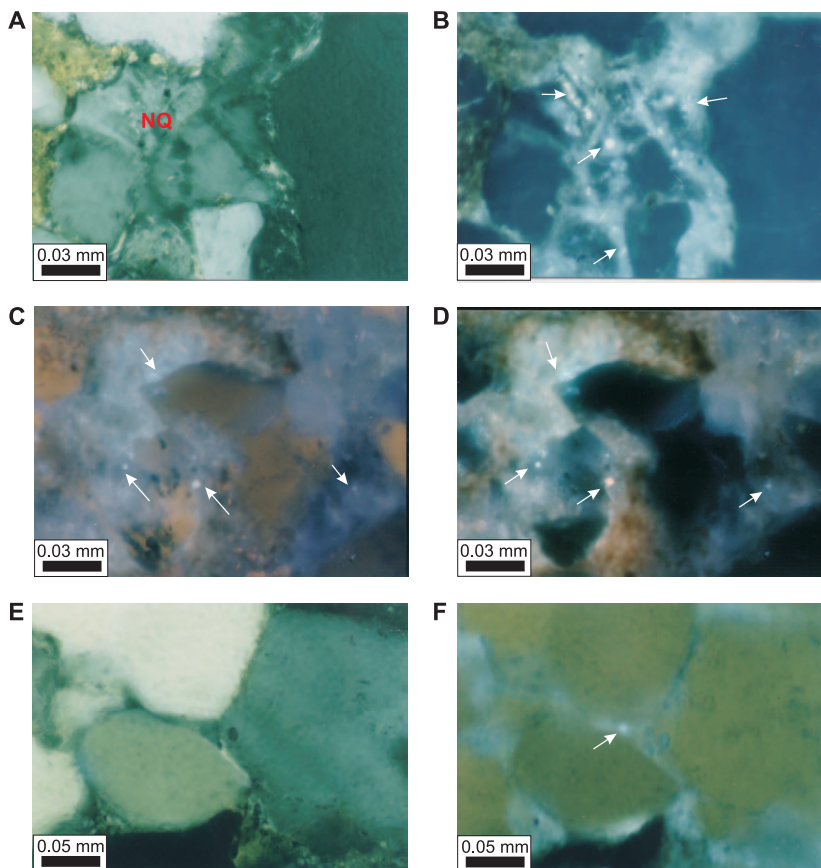
**C, D.** - Draganowa - 1, głęb. 1560.4m - piaskowiec zawierający inkluzje węglowodorów ciekłych (strzałki) w cemencie kalcytowym (Ka).

Fot. D;- FL - IM, fot. C; FL - IM plus światło przechodzące.

**E.** - Draganowa - 1, głęb. 1577.3m - FL - IM - piaskowiec zawierający inkluzje ciekłych węglowodorów (strzałki) w cemencie kwarcowym

**F.** - Draganowa - 1, głęb. 1672.4m - FL - IM - piaskowiec zawierający inkluzje ciekłych węglowodorów (strzałki) w cemencie kwarcowym.

### TABLICA III



Mikrofotografie płytek cienkich - piaskowce krośnieńskie

**A, B.** - Dwernik - 9, głęb. 830m - piaskowiec zawierający inkluzje ciekłych węglowodorów (strzałki) w cemencie kwarcowym (NQ).

fot. A; NII plus IM, fot. B; FL- IM

**C, D.** - Dwernik - 10, głęb. 905m - piaskowiec zawierający inkluzje ciekłych węglowodorów (strzałki) w cemencie kalcytowym

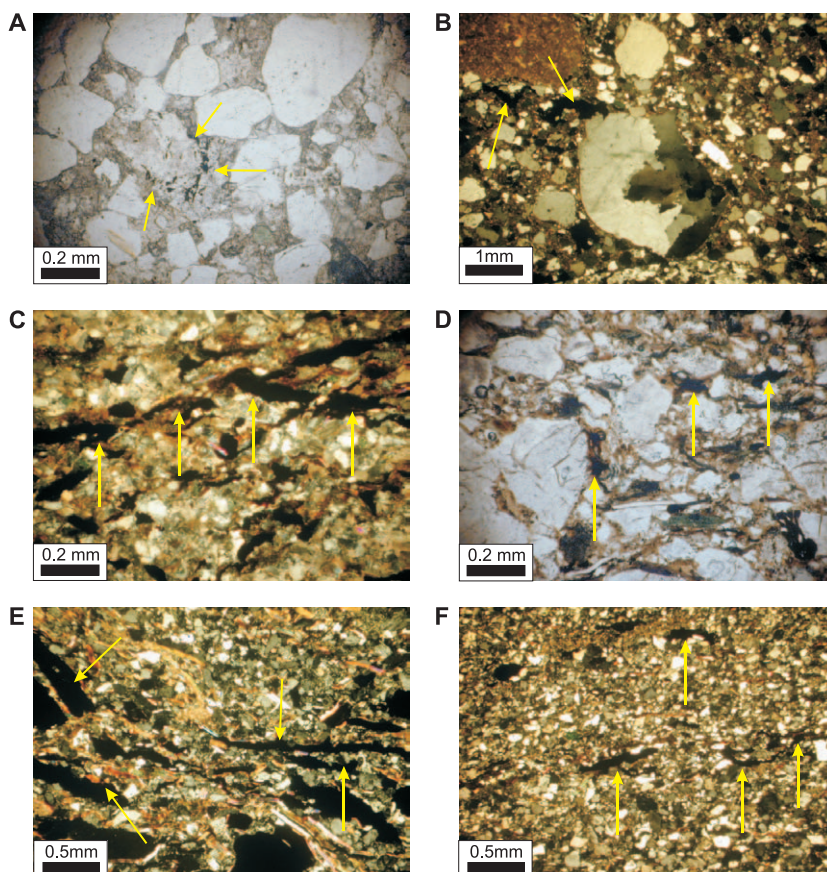
fot. C; FL- IM plus światło przechodzące, fot. D; FL- IM

**E, F.** - Dwernik - 8, głęb. 383.5m - piaskowiec zawierający inkluzje ciekłych węglowodorów (strzałka) w cemencie węglanowym

fot. E; NII-IM, fot. F; FL- IM, plus światło przechodzące



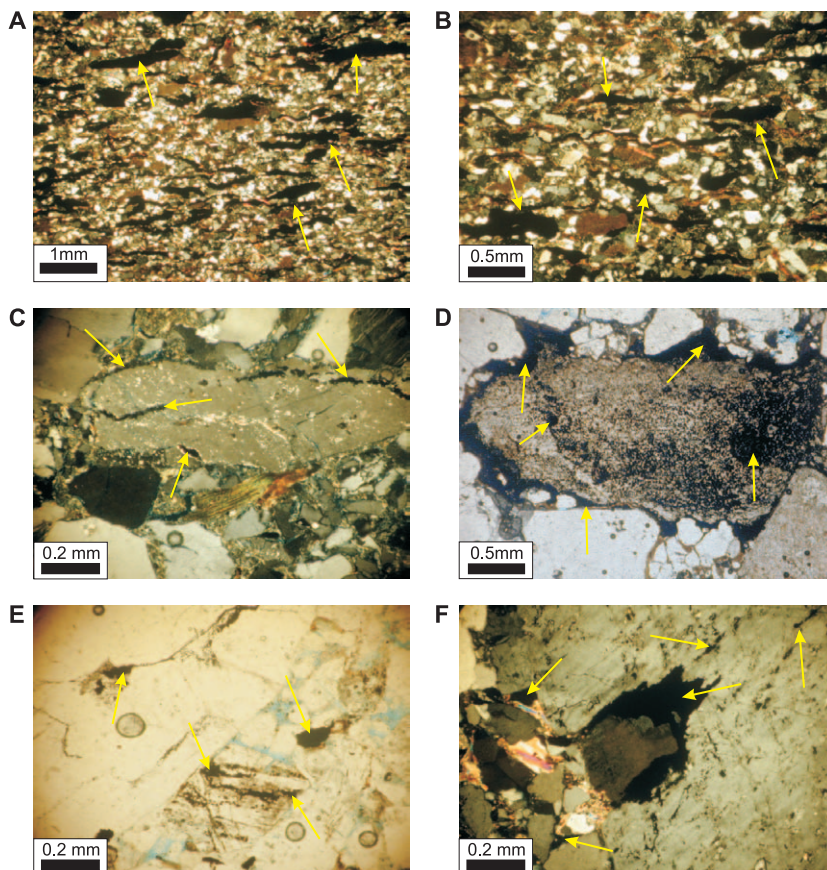
## TABLICA IV



### Mikrofotografie płytek cienkich - impregnacja węglowodorami

- A.** Węglówka - 261, głęb. 1273m - NII - piaskowiec wierzowski. W centralnej części zdjęcia widoczne są drobne skupienia ropy (strzałki) tkwiące w porach piaskowca
- B.** Węglówka - 261, głęb. 1184m - NX - piaskowiec Igocki. Ropa (strzałki) wypełnia liczne połączone ze sobą pory
- C.** Równe - 1, głęb. 2557,3m - NX - piaskowiec istebniański bardzo drobno ziarnisty. Strzałki wskazują ropę wypełniającą połączone pory. Ułożenie podłużnych skupień ropy jest zgodne z laminacją skały.
- D.** Osobnica - 140, głęb. 1152,1m - NII - piaskowiec istebniański. Ropa (strzałki) wypełnia wolne pory
- E.** Osobnica - 140, głęb. 1311,2m - NX - piaskowiec istebniański bardzo drobno ziarnisty. Ropa (strzałki) wypełnia połączone wolne pory. Kierunkowość ułożenia skupień ropy podkreśla ułożenie blaszek lyszczyków.
- F.** Osobnica - 140, głęb. 1545,95m - NX - piaskowiec istebniański bardzo drobno ziarnisty. Ropa (strzałki) wypełnia połączone pory, zaznacza się delikatne ułożenie kierunkowe jej skupień.

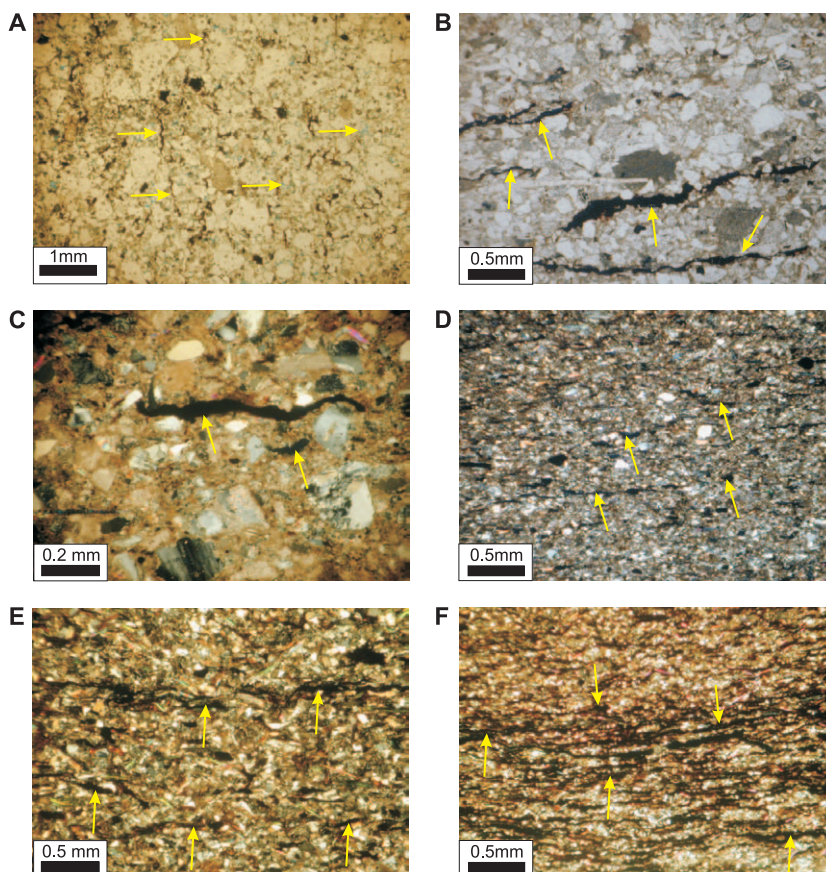
## TABLICA V



## Mikrografografie płytek cienkich - impregnacja węglowodorami

- A.** Osobnica - 140, głęb. 1546.95m - NX - piaskowiec istebniański bardzo drobno ziarnisty. Ropa (strzałki) wypełniająca połączone pory, zaznacza się wyraźna kierunkowość skupień.
- B.** Osobnica - 140, głęb. 1747.3m - NX - piaskowiec istebniański. W wolnych porach widoczne są skupienia ropy (strzałki), ich kierunkowość zgodna jest z ułożeniem blaszek lyszczyków.
- C.** Osobnica - 138, głęb. 1756.7m - NX - piaskowiec istebniański. Obserwuje się ziarno skalenia, w którego spękaniach tkwi ropa (strzałki).
- D.** Osobnica - 138, głęb. 1701.2m - NII - piaskowiec istebniański. Ropa widoczna jest w porowatym ziarnie skalenia oraz w porach międzyziarnowych (strzałki).
- E.** Draganowa - 1, głęb. 1443.2m - NII - piaskowiec ciężkowicki. Ropa wypełnia wtórne pory w ziarnie skalenia oraz mikropęknięcia w ziarnie kwarcu (strzałki).
- F.** Draganowa - 1, głęb. 1448.4m - NX - piaskowiec ciężkowicki. Ropa (strzałki) wypełnia wtórne pory w ziarnie skalenia oraz pory międzyziarnowe.

**TABLICA VI**

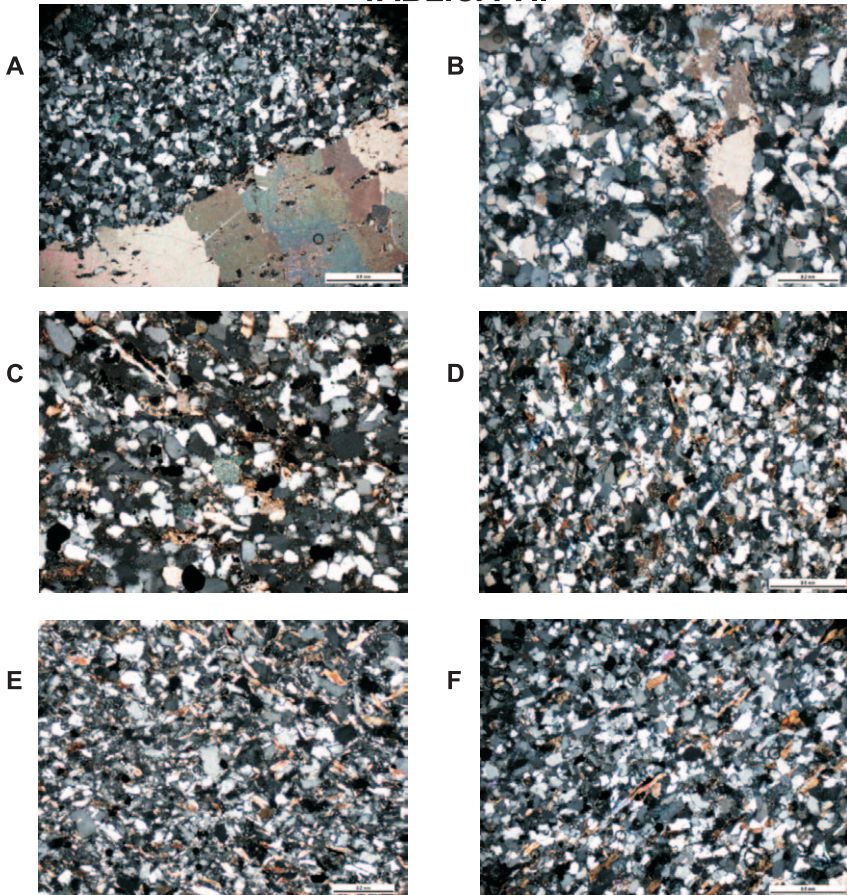


**Mikrofotografie płytek cienkich - impregnacja węglowodorami**

- A.** Draganowa -1, głęb. 1581.25m - NX - piaskowiec ciężkowicki. Widoczne cienkie wydłużone skupienia ropy (strzałki) występujące obok porów pustych.
- B.** Grabownica - 4, głęb. 701.6m - NII - piaskowiec kłwiski. Zawiera podłużne skupienia ropy (strzałki) zgodne z równoległą teksturą skały..
- C.** Lutowska - 2, głęb. 3733m - NX - piaskowiec krośnieński. Wydłużone skupienia ropy (strzałki) obok cementu węglanowego.
- D.** Lutowska - 2, głęb. 384.6m - NX - mułowiec krośnieński. Widoczne są smugi ropy (strzałki) zaznaczające kierunkową teksturę skały.
- E.** Pszczeliny - 1, głęb. 995m - NX - mułowiec krośnieński. Zawiera liczne smugi ropy (strzałki) podkreślające ułożenie blaszek łyszczyków
- F.** Dwernik - 8, głęb. 317m - NX - mułowiec krośnieński. Kierunkowa impregnacja ropą (strzałki) podkreśla wraz z łyszczycami laminację skały



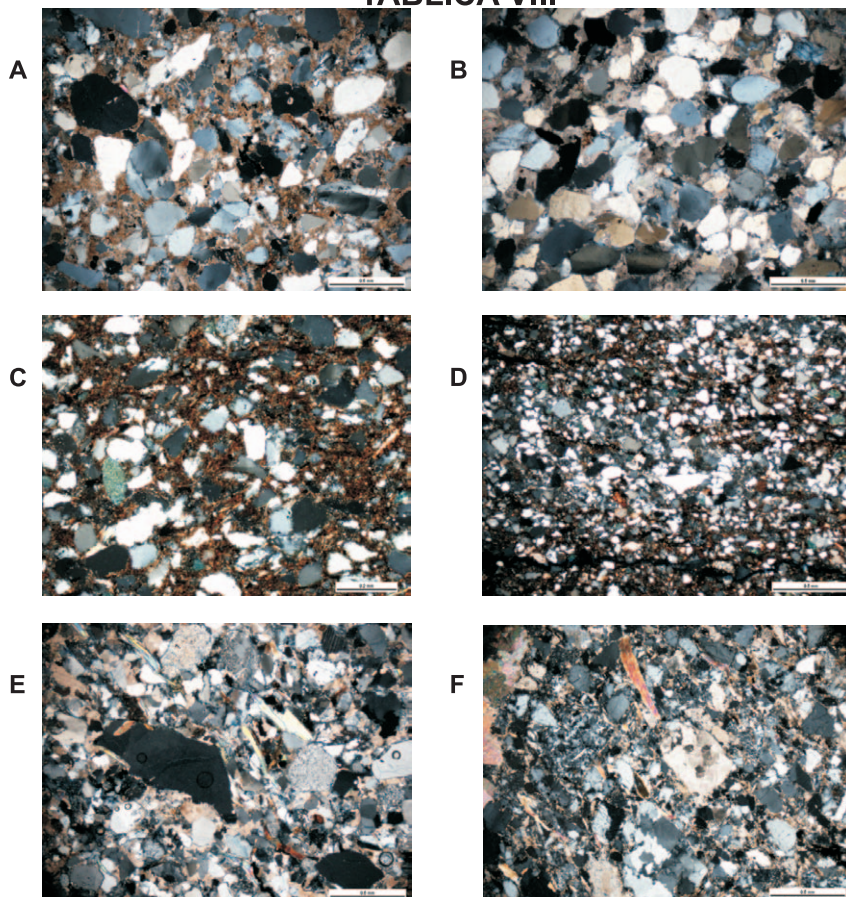
**TABLICA VII**



Fotografie płytek cienkich

- A - NX - Jabłonki** - arenit kwarcowy o cemencie kwarcowym i licznych ziarnach glaukonitu
- B - NX - Jabłonki** - arenit kwarcowy - cement kwarcowy, nieliczny węglanowy, pojedyncze ziarna glaukonitu i muskowitu.
- C - NX - Kałnica** - arenit kwarcowy - cement kwarcowy, węglanowy, glaukonit i muskowit
- D - NX - Jaśłiska** - arenit kwarcowy o dużej zawartości łuszczków, cemencie węglanowym i ilastym
- E - NX - Jaśłiska** - arenit kwarcowy o dużej zawartości łuszczków, cemencie węglanowym i ilastym
- F - NX - Jaśłiska** - arenit kwarcowy o dużej zawartości łuszczków, cemencie węglanowym i ilastym

## TABLICA VIII

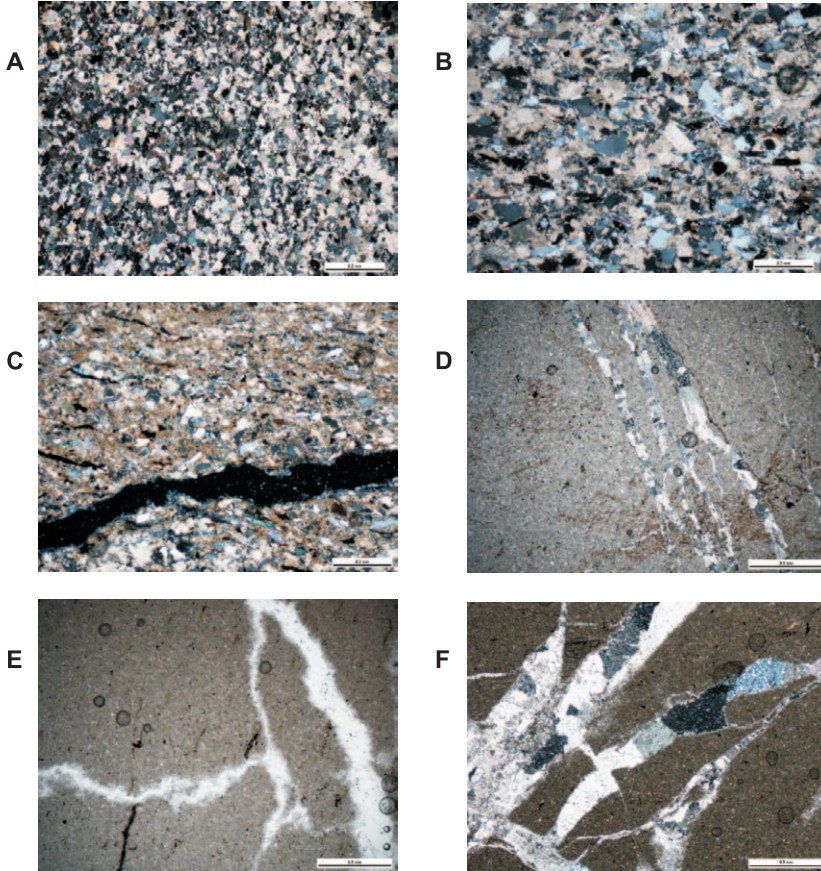


### Fotografie płytek cienkich

- A - NX - Zawadka Rymanowska - arenit kwarcowy o cemencie kalcytowym i licznych ziarnach glaukonitu
- B - NX - Zawadka Rymanowska - arenit kwarcowy o cemencie kalcytowym, okruchy węglanów
- C - NX - Potok Bystre - waka kwarcowa - kwarc, glaukonit, zawartość matriks ilasto - Fe > 30%
- D - NX - Smerek - waka kwarcowa - kwarc, glaukonit, zawartość matriks ilasto - Fe > 30%
- E - NX - Szczawne - arenit sublityczny - kwarc, skalenie, okruchy skał magmowych i metamorficznych, łyszczyki
- F - NX - Rabe - arenit sublityczny - kwarc, skalenie, okruchy skał magmowych i metamorficznych, łyszczyki



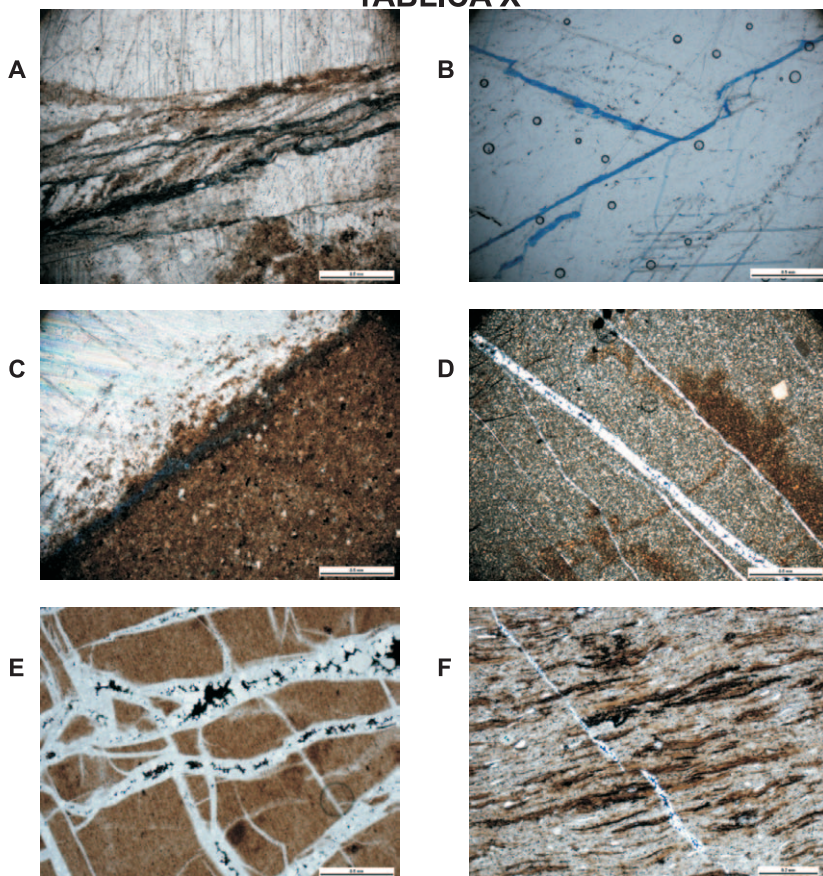
## TABLICA IX



### Fotografie płytek cienkich

- A - NX - Rabe - arenit lityczny - kwarc, okruszki węglanów, cement węglanowy
- B - NX - Wetlina - arenit lityczny - kwarc, okruszki węglanów, pojedyncze blaszki lyszczyków, cement węglanowy.
- C - NX - Szczawne - arenit lityczny - kwarc, okruszki węglanów, lyszczyki, cement węglanowy
- D - NX - Kalnica - wapień mikrytowy pocięty żyłami kwarcowo - kalcytowymi
- E - NX - Kalnica - wapień mikrytowy pocięty żyłami kalcytowymi
- F - NX - Rabe - wapień mikrytowy pocięty żyłami kwarcowymi i kalcytowymi.

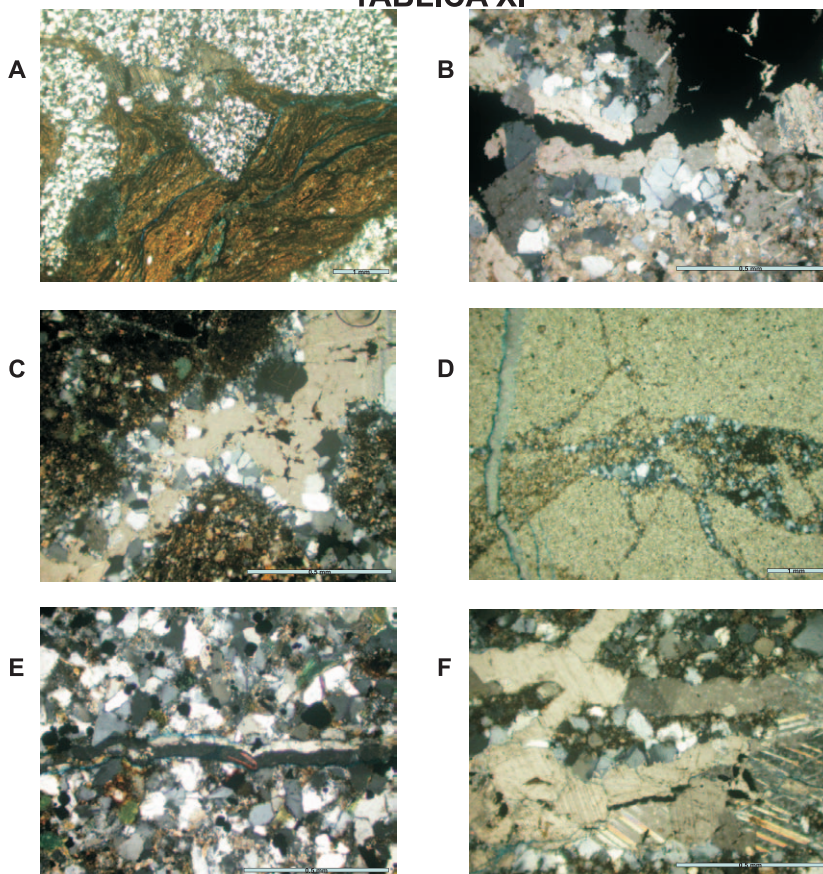
## TABLICA X



### Fotografie płytek cienkich

- A - NX - Wola Michnowska - żyły grubokrystalicznego kalcytu w obrębie wkładek węglanowych drobnokrystalicznych, ziarna kwarcu i łyszczyki.
- B - NII - Wola Michnowska - żyły grubokrystalicznego kalcytu w obrębie wkładek węglanowych drobnokrystalicznych, ziarna kwarcu i łyszczyki
- C - NX - Bystre - mułowiec węglanowy - kontakt z żyłą kalcytową.
- D - NX - Bystre - skała krzemionkowa (geza), pocięta żyłkami kwarcowymi
- E - NII - Bystre - skała krzemionkowa (geza), pocięta żyłkami kwarcowymi
- F - NX - Bystre - skała krzemionkowa, pocięta żyłkami kwarcowymi i laminacją łąsto - Fe.

**TABLICA XI**

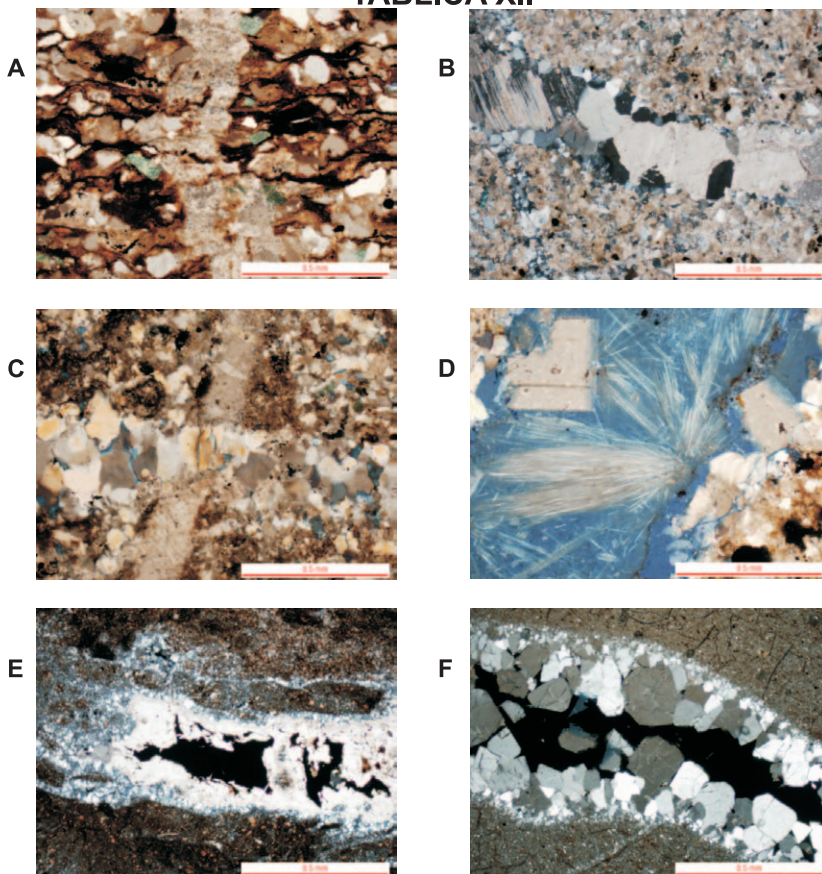


**Fotografie płytek cienkich**

- A - NX - Jabłonki** - fragment orto - zlepieńca, widoczne mikroszczeliny oraz żyłki wypełnione kalcytem
- B - NX - Jabłonki** - szczelina w piaskowcu- zabudowana w pierwszej kolejności kryształami kwarcu następnie kalcytem i na końcu wypełniona węglowodorami
- C - NX - Jabłonki** - kawerna zabudowana w pierwszej kolejności kryształami kwarcu, następnie kalcytem i na końcu ślady węglowodorów
- D - NX - Jabłonki** - wapien mikrytowy - mikroszczeliny i kawerna zabudowana kwarcem. Pomiędzy ziarnami kwarcu węglowodory
- E - NX - Jabłonki** - piaskowiec o dominującym cemencie kwarcowym. W środku widoczna szczelina wypełniona gipsem. Powyżej otwarta mikroszczelina
- F - NX - Jabłonki** - piaskowiec o dominującym cemencie kwarcowym. Szczeliny wypełnione grubokrystalicznym kalcytem. Widoczne trzy generacje szczelin



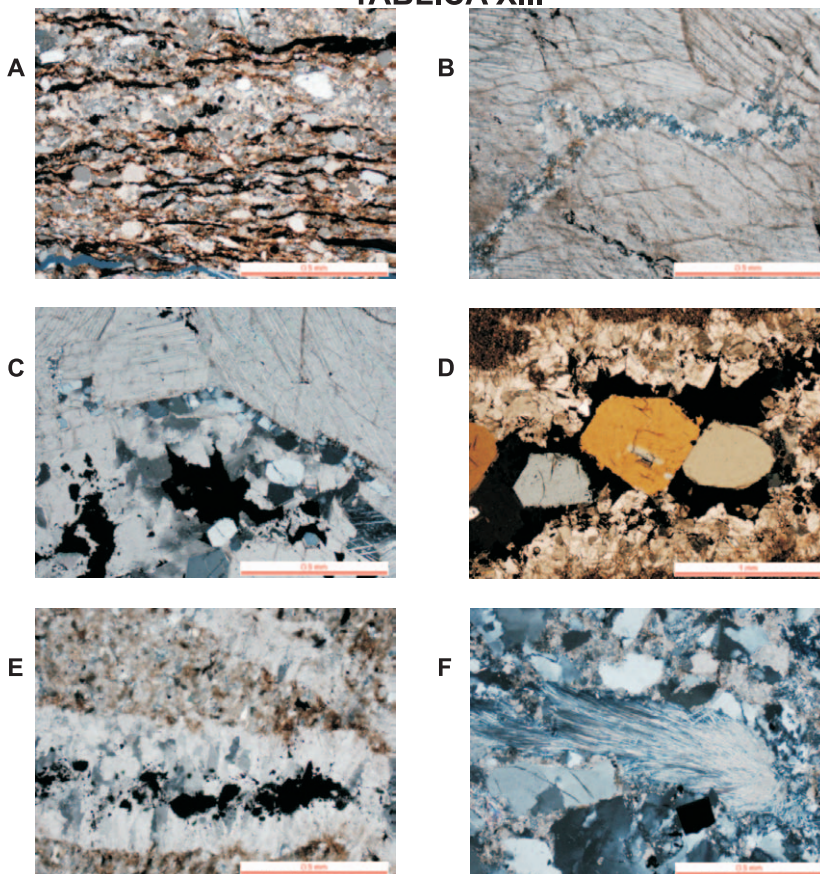
## TABLICA XII



### Fotografie płytek cienkich

- A - NX - Bystre** - żyła kalcytowa przecinająca piaskowiec, widoczne podciągnięcie laminacji piaskowca substancją ilasto - Fe - wskazuje kierunek przepływu roztworów
- B - NX - Bystre** - piaskowiec lityczny - żyła kwarcowo - kalcytowa - na brzegach kryształy kwarcu w środku kalcyt - świadczy to o kolejności mineralizacji
- C - NX - Bystre** - żyła kwarcowa przecinająca żyłę kalcytową - w tym przypadku pierwszy był kalcyt
- D - NX - Bystre** - mikroszczelina otwarta - widoczne w niej kryształ dolomitu oraz węglany włókniste (aragonit, magnezyt ?)
- E - NX - Bystre** - kawerna w mułowcu - na brzegach kawerny i w mikroszczelinach widoczne mikrokryształy kwarcu, nad nimi kryształy kalcytu, w środku węglowodory
- F - NX - Bystre** - kawerna w mułowcu - na brzegach mikrokryształy kwarcu, ku środkowi przechodzące w duże kryształy, w środku węglowodory

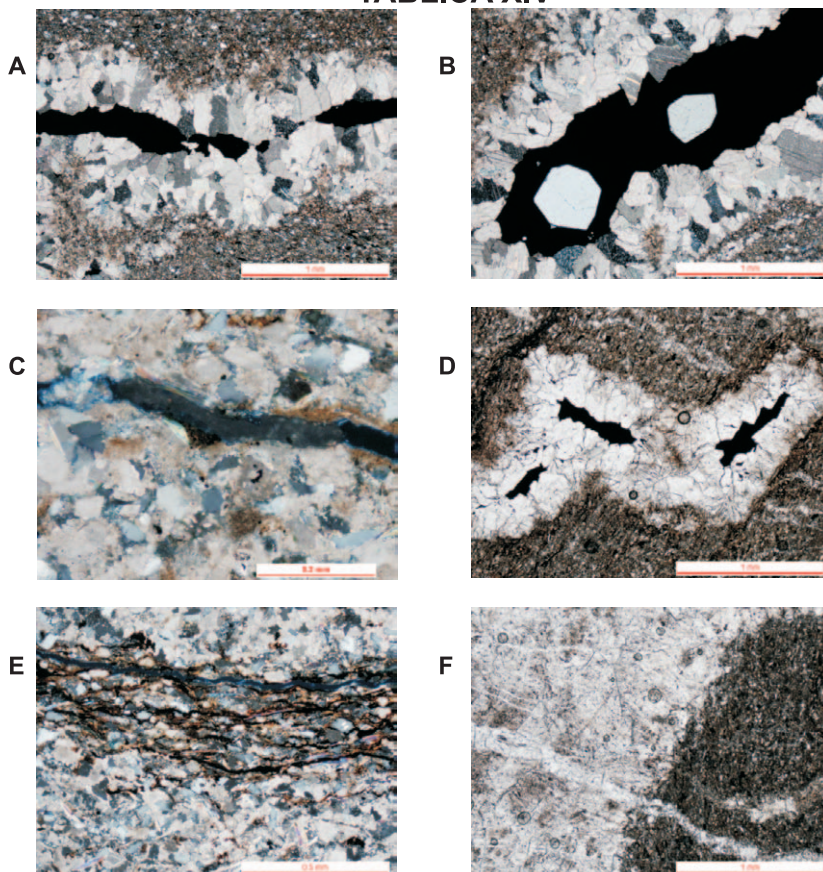
**TABLICA XIII**



Fotografie płytek cienkich

- A - NX - Rabe - piaskowiec sublityczny - laminacja skały podkreślona ułożeniem bituminów
- B - NX - Rabe - żyła kwarcowa przecinająca żyłę kalcytową - świadczy to o kolejności mineralizacji.
- C - NX - Rabe - gruba żyła kalcytowa z widocznymi w niej kryształami kwarcu i węglowodorami.
- D - NX - Rabe - kawerna - na brzegach kawerny kryształy kalcytu, w środku węglowodory a w nich kryształy kwarcu (diamenty marmaroskie)
- E - NX - Rabe - dwie szczeliny zabudowane kalcytem, w położonej niżej, w środku widoczne węglowodory
- F - NX - Rabe - kawerna w piaskowcu wypełniona wapieniem włóknistym (magnezyt, aragonit ?)

## TABLICA XIV

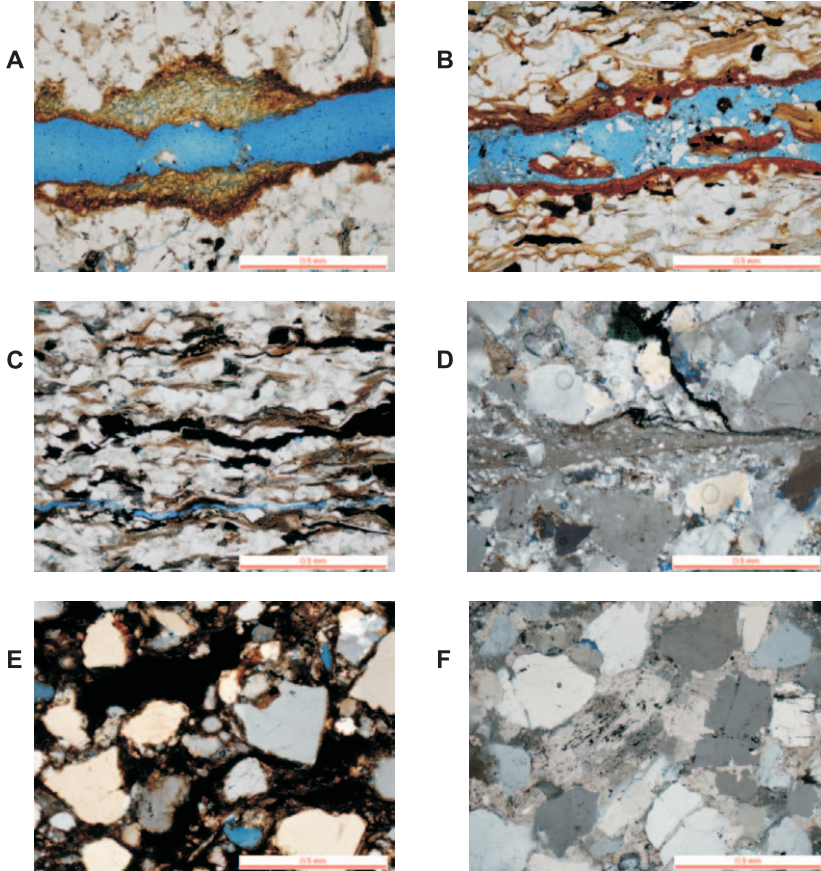


### Fotografie płytek cienkich

- A - NX - Kalnica - kawerna w piaskowcu litycznym zabudowana na brzegach kalcytem, w środku węglowodory
- B - NX - Kalnica - kawerna - na brzegach kawerny kryształy kalcytu, w środku węglowodory a w nich kryształy kwarcu (diamenty marmaroskie)
- C - NX - Kalnica - mikroszczelina w piaskowcu litycznym zabudowana gipsem
- D - NII - Kalnica - kawerny - na brzegach kawerny kryształy kalcytu, w środku węglowodory
- E - NX - Kalnica - ułożenie węglowodorów podkreślające laminacje skały tyszczkami
- F - NII - Kalnica - dwie przecinające się żyły kalcytowe - dwie generacje kalcytu



**TABLICA XV**



Fotografie płytek cienkich

**A - NII - Jaśłiska** - mikroszczelina z pseudokawerną wypełniona kaolinitem, na ściankach tlenki Fe

**B - NII - Jaśłiska** - mikroszczelina o brzegach zabudowanych tlenkami Fe

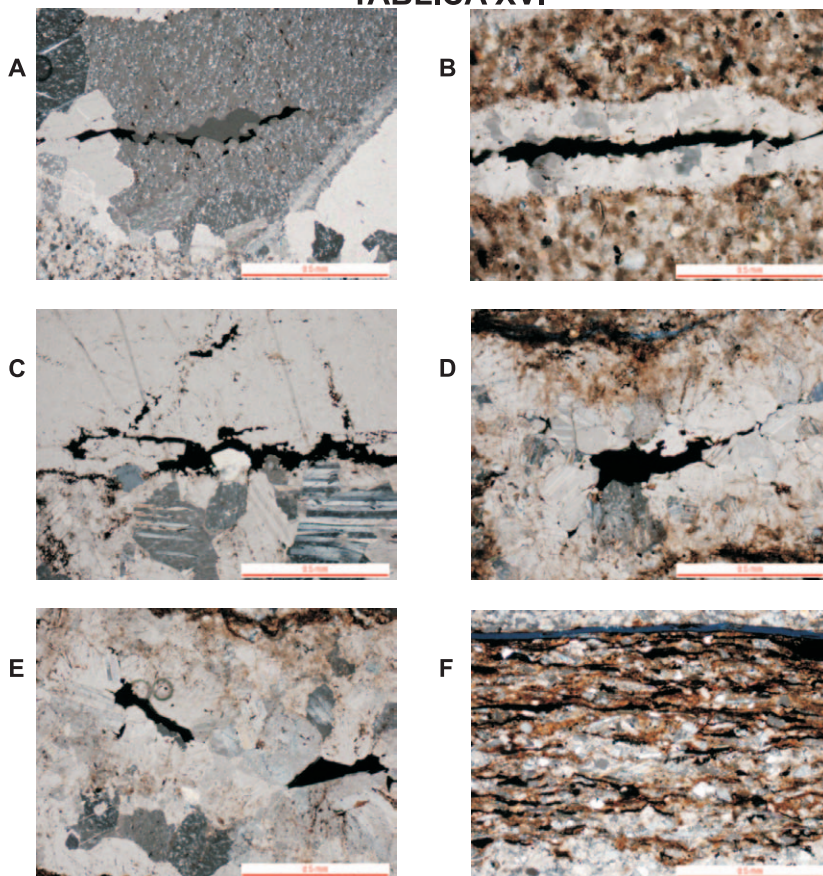
**C - NX - Jaśłiska** - węglowodory w piaskowcu, ich ułożenie podkreśla laminacje skały lyszczykami

**D - NX - Zawadka Rymanowska** - w części środkowej widoczne ślady tektonicznego zmielenia piaskowca

**E - NX - Zawadka Rymanowska** - przestrzeń porowa wypełniona węglowodorami

**F - NX - Zawadka Rymanowska** - kawerna zabudowana kalcytem, pomiędzy ziarnami kalcytu węglowodory

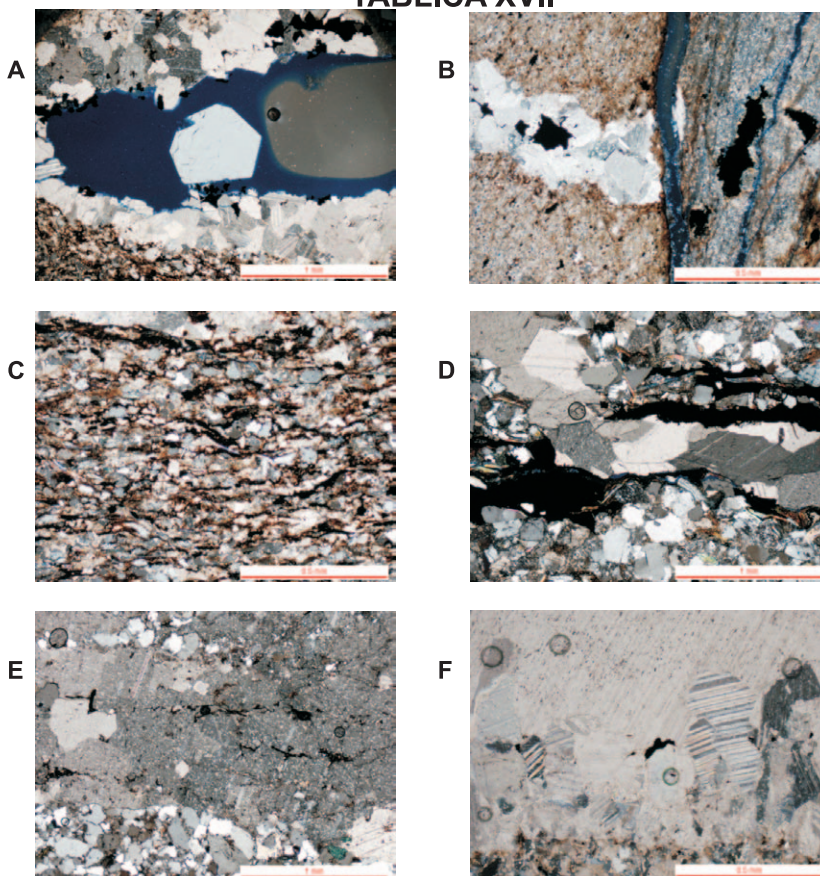
## TABLICA XVI



### Fotografie płytek cienkich

- A - NX - Potok Bystry - żyłka kalcytowa zbudowana z dwóch generacji kalcytu, w środku węglowodory i kryształy kwarcu
- B - NX - Potok Bystry - kawerna zabudowana na brzegach kryształami kalcytu, w środku węglowodory
- C - NX - Potok Bystry - gruba żyła kalcytowa, w środku pomiędzy kryształami kalcytu węglowodory i kryształy kwarcu
- D - NX - Wołosaty - kawerna zabudowana dwoma generacjami kalcytu, wypełniona węglodorami
- E - NX - Wołosaty - żyła kacytowa - dwie generacje - w środku węglowodory i kryształy kwarcu
- F - NX - Wołosaty - ułożenie bituminów w skale zgodne z laminacją łyszczykami i wodorotlenkami Fe

## TABLICA XVII



### Fotografie płytek cienkich

- A - NX - Smerek** - kawerna zabudowana kalcylem, na granicy kryształów kalcytu widoczne węglowodory, w środku kryształ kwarcu (diament marmaroski)
- B - NX - Smerek** - żyła kalcytowa, w środku pomiędzy kryształami kalcytu węglowodory
- C - NX - Smerek** - ułożenie bituminów w skale zgodne z laminacją łyszczykami i wodorotlenkami Fe
- D - NX - Szczawne** - żyła kalcytowa przecina szczelinę wypełnioną węglowodarami, w kalcycie brak śladów węglowodorów
- E - NX - Wetlina** - żyła kalcytowa - dwie generacje - w środku węglowodory i kryształy kwarcu
- F - NX - Wetlina** - żyła kalcytowa - dwie generacje - pomiędzy pierwszą a drugą generacją węglowodory

## Literatura

- [1] Jankowski L.: *Chaotic complexes in Gorlice region (Polish Outer Carpathians)*. Polish State Geological Institute Bulletin, 2007, 426: 27–52.
- [2] Jankowski L., Jarmołowicz-Szulc K., Matyasik I.: *Geological-carthographic investigations as a background for mineralogical-geochemical-petrographical analyses*. Polish Geological Review 2007, vol. 55, no 4:290–291.
- [3] Jarmołowicz-Szulc K., Jankowski L.: *Geochemical analysis and genetic correlations for bitumens and rocks of the black shale type in the Outer Carpathians Tectonic Units in Southeastern Poland and the adjacent territory*. Polish State Geological Institute Bulletin 2011, 444: 73–98.
- [4] Leśniak G.: *Określenie dróg migracji węglowodorów na podstawie obserwacji inkluzji w świetle fluorescencyjnym*. Nafta-Gaz 1996, Nr 3, s. 83–85.
- [5] Leśniak G.: *Badania inkluzji węglowodorów w piaskowcach kliwskich odwiertu Rozpucie-1*. Nafta-Gaz 1996, nr 11, s. 485–487.
- [6] Leśniak G., Such P.: *Historia diagenetyczna a właściwości zbiornikowe piaskowców istebniańskich z rejonu Osobnicy*. Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej nt. „Dzień dzisiejszy przemysłu naftowego. Wysowa, 27–30 maja 1998 r., s. 114–119.
- [7] Leśniak G.: *Diagenеза piaskowców wschodniej części jednostki śląskiej a migracja węglowodorów*. Prace Naukowe INiG Nr 131, 2005, 70 s.
- [8] Leśniak G.: *Analiza izotopów  $\delta^{13}C_{PDB}$  oraz  $\delta^{18}O_{PDB}$  w cementach piaskowców karpaccich*. Nafta-Gaz 2009, nr 7, s. 530–535.
- [9] Leśniak G., Jankowski L., Jarmołowicz-Szulc K.: *Szczegółowe badania petrograficzne skał z melanżu tektonicznego w Jabłonkach*. Przegląd Geologiczny 2009, vol. 57 nr 4, s. 307.
- [10] Leśniak G., Matyasik I., Such P., Jankowski L.: *Outcrops as one of the keys In reconstruction of petroleum system of the Polish Outer Carpathians*. Annales Societatis Geologorum Poloniae 2010, vol. 80 no. 2, s. 105–115.
- [11] Pettijohn F. J., Potter P. D., Siever R.: *Sand and sandstone*. Springer Verlag. Berlin 1972.



# Rozdział III.

## Skały zbiornikowe

PIOTR SUCH

### Wstęp

Karpaty były zawsze prowincją naftową szczególnie intensywnie badaną ze względu na perspektywiczność przy jednoczesnej niezwykle skomplikowanej budowie geologicznej. Z równym zainteresowaniem badano parametry petrofizyczne skał zbiornikowych fliszu karpackiego. Dotyczyło to z reguły poszczególnych wydziałów geologicznych. Ostatnie lata to zwrócenie uwagi na możliwości występowania niekonwencjonalnych złóż w Karpatach [10, 13].

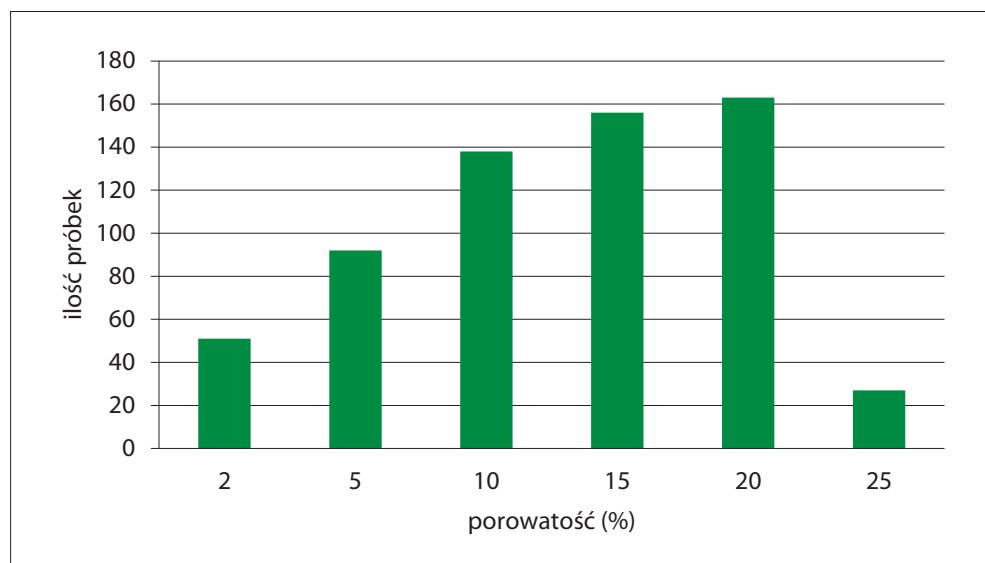
Liczba przeprowadzonych analiz dla zbiornikowych skał karpackich daje dobre statystyczne podstawy syntetycznego ujęcia problemu parametrów zbiornikowych skał karpackich.

### Baza danych

Przebadano skały z odwiertów: Potok-29, Moderówka-8, Sobniów-17, Jaszczew-36, Równe-1, Równe-2, Draganowa-1, Osobnica-136, Osobnica-138, Osobnica-139, Osobnica-140, Osobnica-7, Osobnica-34, Osobnica-96, Osobnica-93, Kryg-4, Moderówka-6, Roztoki-56, Roztoki-58, Pielgrzymka-203, Krościenko-6A, Jaszczew-32A, Jaszczew-23, Jaszczew-25, Jaszczew-28, Jaszczew-29, Jaszczew-30, Jaszczew-31, Brzegi Dolne IG-1, Bykówce IG-1, Cisowa IG-1, Drohobyczka-1, Dynów-1, Grabownica Wieś-20, Paszowa-1, Kuźmina-1, Kuźmina-2, Rozpucie-1, Rymanów-1, Wydrne-1, Pszczeliny-1, Pszczeliny-2, Stuposiany-2, Stuposiany-3, Stuposiany-4, Lutowiska-2, Węglówka-261, Węglówka-324, Dwernik-2, Dwernik-3, Dwernik-5, Dwernik-7, Dwernik-8, Dwernik-9, Dwernik-10, Żywnów-8, Frysztak-3, Tarnawka Niżna-1, Drohobyczka-3, Węgierka-6, Hłomcza-4, Lutowiska-2, odwierty ze złoża Strachocina oraz z wychnodni znajdujących się na terenie Polski i Ukrainy: Dobra,

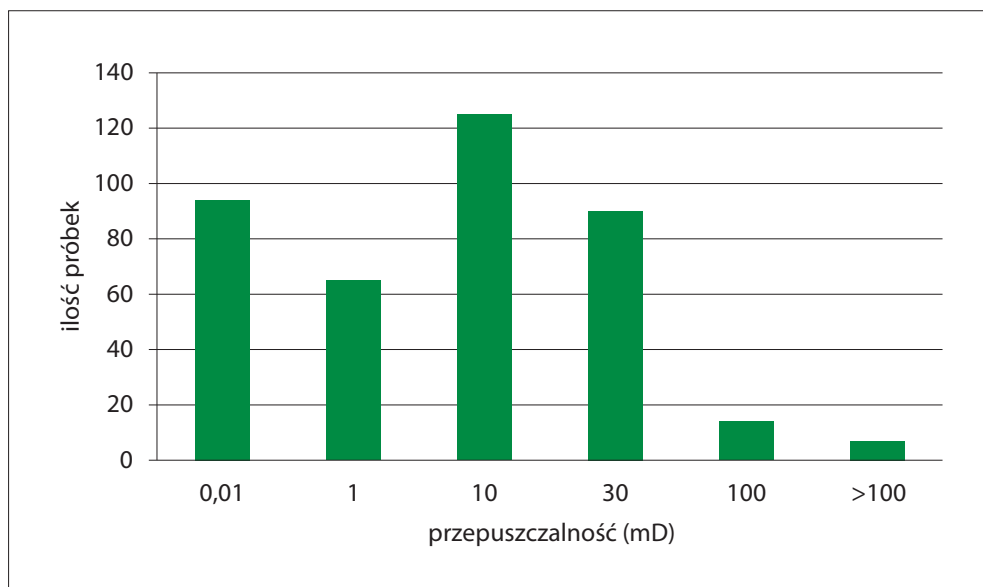
Tyrawa Solna, Tarnawka, Turnia, Grąziowa, Międzybrodzie, Sanok, Wańkowa, Biała Góra, Potok Olchowski, Załuż, Arłamów, Słonne, Trójca, Turka, Bystrica, Sprynia, Stary Sambor, Dubnik, Tersziw, Dwerniczek, Dobra-Ratny, Tyrawa Solna, Łodziany, Witryłów i Temeszów.

Mocną stroną posiadanej bazy danych jest liczba badań wykonanych dla zbiornikowych skał karpaccich. Natomiast analizując wyniki, należy wziąć pod uwagę jej niereprezentatywność, jeśli chodzi o proporcje poszczególnych typów skał. Najwięcej badań wykonano dla piaskowców ciężkowickich i istebniańskich. Są więc one nadreprezentowane i nieco zaciemniają obraz całości ze względu na fakt, że są to najlepsze wydzielenia karpaccie pod względem parametrów **zbiornikowych i filtracyjnych**. Na rysunkach 3.1, 3.2 i 3.3 zamieszczono diagramy częstości dla porowatości, przepuszczalności oraz wartości średnicy progowej analizowanych skał.

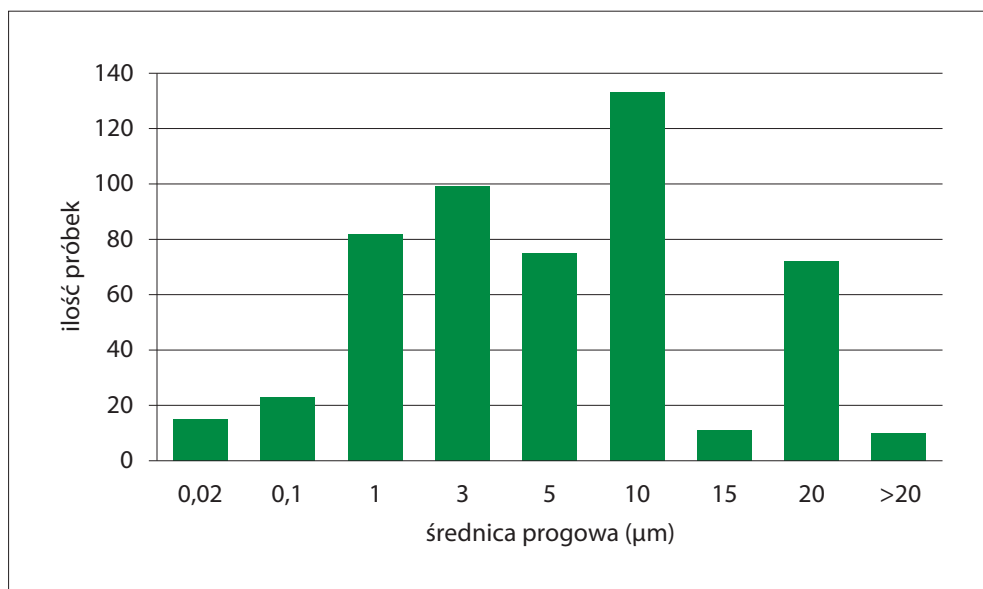


Rys. 3.1. Diagram częstości dla porowatości zbiornikowych skał karpaccich

Diagramy prezentowane na rysunkach 3.1–3.3 wskazują, że w karpaccich skałach zbiornikowych nie ma typów o ekstremalnie wysokich parametrach zbiornikowych i filtracyjnych. Porowatość wyższa od 20% czy przepuszczalność wyższa od 100 mD jest rzadkością. Potwierdza to diagram częstości średnicy progowej. Ma on charakter bimodalny i praktycznie kończy się na 20  $\mu\text{m}$ .

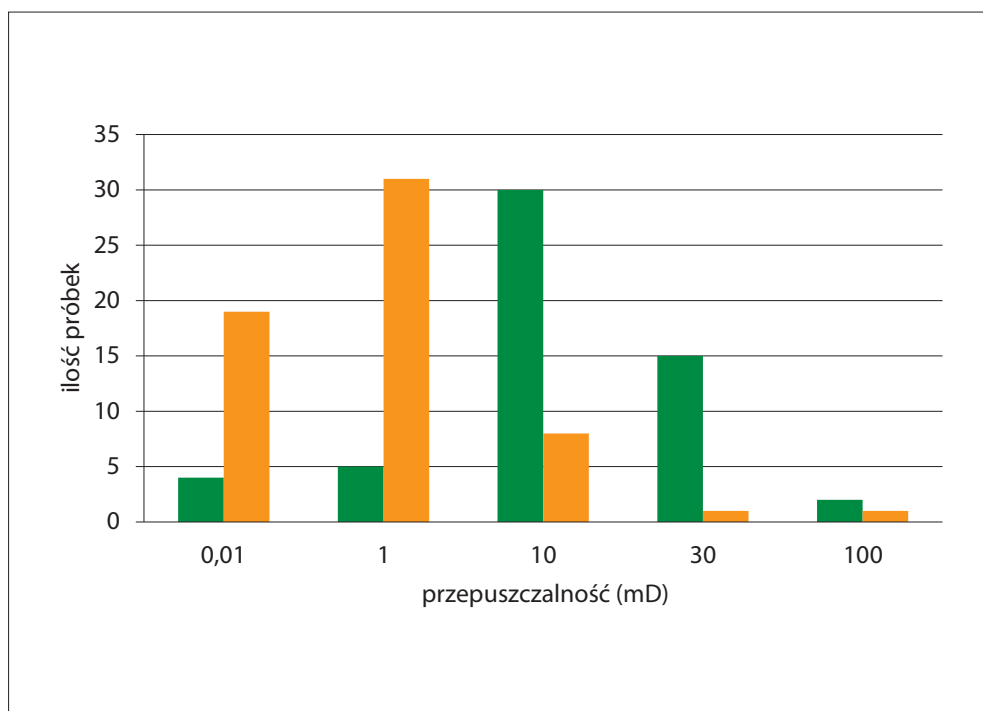


Rys. 3.2. Diagram częstości dla przepuszczalności zbiornikowych piaskowców karpackich



Rys. 3.3. Diagram częstości dla wartości średnicy progowej zbiornikowych piaskowców karpackich

Podsumowując, można stwierdzić, że parametry zbiornikowe i filtracyjne skał karpackich, mimo skomplikowanej struktury oraz historii diagenetycznej, są dość zunifikowane. Nie zmienia to faktu, że poszczególne wydzielenia stratygraficzne cechuje pod tym względem duże zróżnicowanie i urozmaicenie [18, 19].



Rys. 3.4. Porównanie parametrów filtracyjnych piaskowców istebniańskich i krośnieńskich dla typowych profili (kolor zielony – piaskowce istebniańskie, kolor pomarańczowy – piaskowce krośnieńskie)

Dla porównania na rysunku 3.4 zamieszczono diagramy przepuszczalności dla wybranych losowo przekrojów piaskowców istebniańskich i krośnieńskich. 60% piaskowców krośnieńskich w profilu charakteryzuje się przepuszczalnościami niższymi od 1 mD, natomiast w przypadku 84% piaskowców istebniańskich parametr ten przyjmuje wartości powyżej 1 mD.



## Metody analizy

Zdecydowano się na takie metody wydzielenia typowych parametrów piaskowców karpackich, by nie zależały od procentowych udziałów poszczególnych wydzieleni, były zaś oparte na wynikach analiz wykonywanych dla wszystkich próbek [7, 8]. Takie metody to tzw. *rock typing* oraz wydzielenie klas podobieństwa [2, 6, 9, 16, 20]. Zastosowanie dwóch różnych metod pozwoli na stwierdzenie poprawności przyjętej klasyfikacji (w przypadku pokrycia się wyników).

## Rock typing

Ta obco brzmiąca nazwa odnosi się do aktualnego trendu w badaniach petrofizycznych, którego celem jest wydzielenie dla danego obiektu geologicznego najwyżej kilku typów skał tak, by obejmowały pełne spektrum typów przestrzeni porowej, z których dany obiekt jest zbudowany.

Ogólne założenia metody są następujące:

- liczba wydzielonych typów powinna zawierać się między 3 a 6;
- metoda wydzielenia powinna być dostosowana do rodzaju skały, lecz musi też być jak najbardziej uniwersalna.

Opublikowane w światowej prasie fachowej publikacje związane z tym tematem próbują systematyzować wielkości gromadzone w bazach danych i wprowadzić pewien szablon wydzielenia klas oraz ujednolicić nomenklaturę. Autorzy niniejszej pracy naukowej zastosowali metodę podziału na Global Hydraulic Unit.

Jednostką hydrauliczną (ang. *Hydraulic Unit*) [6] nazywana będzie elementarna klasa skał zbiornikowych o parametrach geologicznych i petrofizycznych definiujących przepływy płynów złożowych i jakościowo różna od innych typów skał. Zestaw tych jednostek zostanie wydzielony dla złóż węglowodorów z badań petrofizycznych na rdzeniach. W założeniu autorów powinny to być jednostki uniwersalne (ang. *Global Hydraulic Unit* – GHU). Corbett i Potter [6] wprowadzili do charakterystyki skał globalne jednostki hydrauliczne (GHU) przy pomocy wskaźników strefy przepływu (ang. *Flow Zone Indicator* – FZI), które zostały dobrane w ten sposób, aby z jednej strony pokryć cały potencjalny obszar relacji porowatość–przepuszczalność, a z drugiej – wydzielić pewne stałe petrotypy przy pomocy GHU. Dzięki przyjętej tabeli FZI można poklasyfikować wszystkie skały, porządkując im. odpowiednie GHU. Wskaźniki przepływu zostały zdefiniowane jako:

$$FZI = \frac{0.0314 * \sqrt{k/Phi}}{\left( \frac{Phi}{(1-Phi)} \right)} \quad (1)$$

gdzie:

$k$  – współczynnik przepuszczalności (mD),

$Phi$  – ułamek porowatości.

Ze wzoru (1) można wyliczyć przepuszczalność:

$$k = Phi[FZI * (Phi/(1-Phi))/0,0314] \quad (2)$$

i dobierając arbitralnie wartości FZI, można zdefiniować 10 globalnych jednostek hydraulicznych w sposób przedstawiony w tabeli 3.1.

**Tabela 3.1.**  
**Granice 10 zdefiniowanych Globalnych Jednostek Hydraulicznych (GHU) [6]**

FZI	GHU	FZI	GHU
48	10	1,5	5
24	9	0,75	4
12	8	0,375	3
6	7	0,1875	2
3	6	0,0938	1

## Klasy podobieństwa

Klasa podobieństwa oznacza grupę skał w analizowanym obiekcie geologicznym wykazującą pewne cechy wspólne [15]. Podstawą wydzielenia poszczególnych klas podobieństwa są wyniki dostępnych laboratoryjnych badań petrofizycznych [14, 17], czyli wartości współczynników porowatości i przepuszczalności oraz parametry uzyskiwane z badań porozymetrii rtęciowej [4, 7]: średnica progowa, wartość efektu histerezy czy parametry otrzymywane z analizy kształtu krzywej kumulacyjnej i różnicowej. Ostatnie lata przyniosły nowy parametr charakteryzujący strukturę przestrzeni porowej przy pomocy jednej liczby – jest nim wymiar fraktalny [3].

Przyjęto, że wydzielone klasy podobieństwa powinny spełniać następujące kryteria:

- obejmować co najmniej 90% pochodzących z danego obiektu geologicznego próbek;
- opierać się na prostej parametryzacji umożliwiającej wydzielenie charakterystycznych cech skał tworzących dany obiekt geologiczny.

Parametrami wydzielałymi klasy podobieństwa są: średnica progowa, wymiar fraktalny oraz wartość efektu histerezy [12, 15, 17]. Średnica progowa określa największą średnicę porów, przy której następuje ciągly przepływ płynów przez próbkę, wymiar fraktalny charakteryzuje kształty porów, zaś wartość efektu histerezy określa liczbę pętlaek kapilarnych w przestrzeni porowej. Średnica progowa ma związek z rozkładem wielkości ziarn, ich wysortowaniem i upakowaniem, zaś wymiar fraktalny powiązany jest z liczbą mikrofrakcji w przestrzeni porowej oraz zawartością i rodzajem cementów. Zatem prawidłowo wydzielone klasy podobieństwa będą korelować z wynikami analiz petrograficznych. Jeśli liczba wydzielonych klas podobieństwa pokrywa się z liczbą GHU, stanowi to pierwszy sygnał, że rozdzielenie jest prawidłowe – można to zatem traktować jako rodzaj walidacji podziału na klasy. Wydzielone klasy koreluje się następnie z wynikami innych badań, przyporządkowując każdej klasie średnią krzywą ciśnień kapilarnych oraz przeciętne krzywe przepuszczalności względnych.

## Wydzielenie klas podobieństwa i GHU

Wykonano rozdział parametrów zbiornikowych i filtracyjnych skał fliszu na GHU oraz klasy podobieństwa. Otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 3.2A i 3.2B. O ile

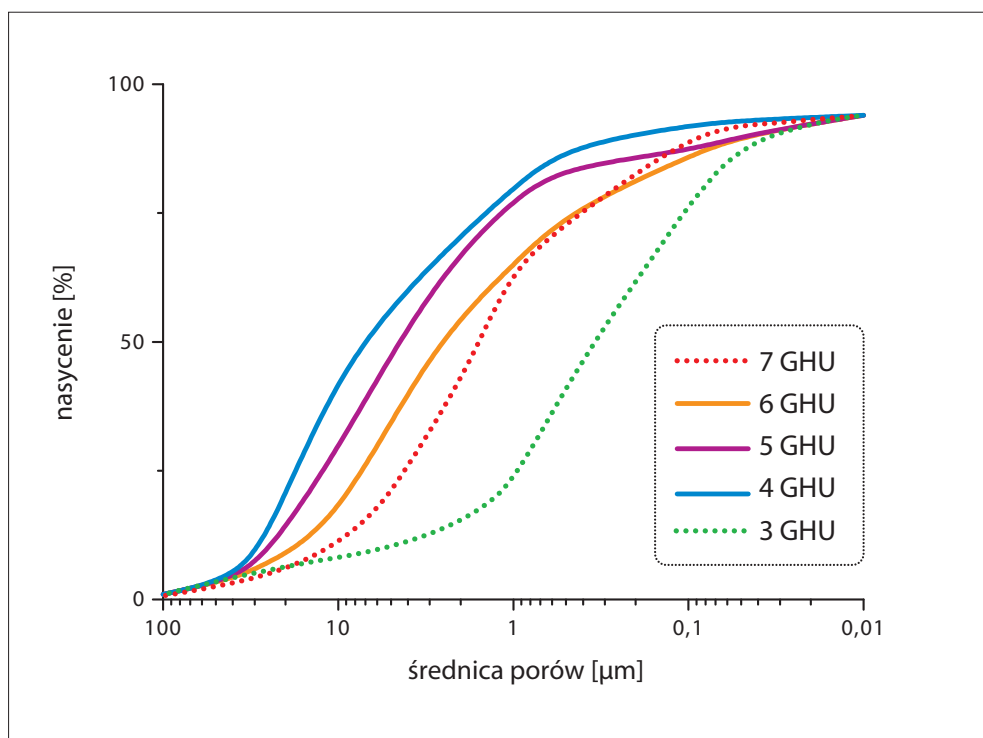
w poprzednich badaniach koncentrowano się na zbiornikowych skałach konwencjonalnych, o tyle ostatnie lata dały nowe impulsy do badań skał reprezentujących złoża typu *tight*. Dotychczas potencjalne złoża typu *tight* były pomijane – jako nieperspektywiczne. Ostatecznie, przy całej zmienności parametrów zbiornikowych i filtracyjnych dla różnych wydzieł karpackich, wszystkie skały zbiornikowe pogrupowano w trzy klasy podobieństwa dla złóż konwencjonalnych i dodatkowo w dwie klasy dla złóż o niskiej przepuszczalności i złóż typu *tight*. Jest to wynik zaskakujący, lecz potwierdzony badaniami GHU. W przypadku skał konwencjonalnych klasom podobieństwa I, II i III odpowiadają GHU 7, 6 i 5, natomiast skałom o niskiej przepuszczalności (klasa IV) oraz skałom typu *tight* (klasa V) – odpowiednio GHU 4 i 3 – schemat ten obowiązuje dla wszystkich wydzieł karpackich. W razie stwierdzenia, że najlepszymi parametrami zbiornikowymi i filtracyjnymi charakteryzują się piaskowce ciężkowickie i istebniańskie, oznacza to, że dla tych skał dominują klasy I i II (czyli GHU 7 i 6), natomiast w przypadku piaskowców krośnieńskich klasy te są nieobecne. Innymi słowy, w zależności od wydzielenia stratygraficznego zmieniają się proporcje poszczególnych klas. Ten podział na klasy obowiązuje również skały pobierane z wychodni. Tabela 3.2 zawiera parametry wszystkich wydzielonych klas oraz ich powiązanie z GHU. Jedynym parametrem, który w sposób jednoznaczny wydziela klasy, jest średnica progowa, inne parametry z poszczególnych klas zachodzą na siebie. Analizując charakter wydzielonych klas, można stwierdzić, że parametry zbiornikowe (porowatość) są zdecydowanie lepsze od filtracyjnych. Skały o przepuszczalności powyżej 100 mD należą do rzadkości. Dla średnic progowych mniejszych od 4  $\mu\text{m}$  przepuszczalności są charakterystyczne dla złóż typu *tight*.

**Tabela. 3.2.**  
**Klasy podobieństwa karpackich skał zbiornikowych**

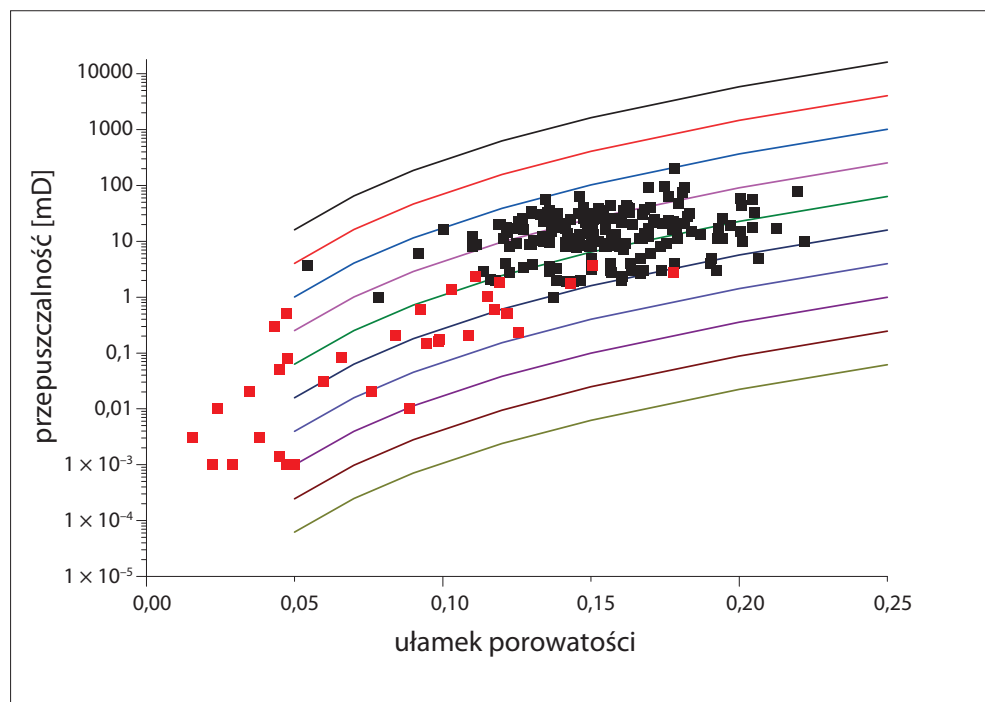
Skały złóż konwencjonalnych					
Klasa	Porowatość [%]	Przepuszczalność [mD]	Średnica progowa [ $\mu\text{m}$ ]	Wymiar fraktalny	GHU
I	10–25	>10	>20	2,98–2,96	7
II	10–25	3–60	15–20	2,98–2,94	6
III	5–20	1–20	8–15	2,96–2,92	5

Skały złóż niekonwencjonalnych (o niskiej porowatości i typu tight)					
Klasa	Porowatość (%)	Przepuszczalność (mD)	Średnica progowa ( $\mu\text{m}$ )	Wymiar fraktalny	GHU
IV	5–20	0,1–3	4–8	2,94–2,9	4
V	5–12	<0,1	<4	<2,9	3

Na rysunku 3.5 zamieszczono przebiegi typowych krzywych rozkładu średnic porów dla skał z poszczególnych klas (GHU), zaś rysunek 3.6 prezentuje wyniki badań porowatości i przepuszczalności dla wybranych wydzieli nałożonych na schemat GHU.



Rys. 3.5. Typowe krzywe kumulacyjne dla wydzielonych klas piaskowców fliszu



Rys. 3.6. Cross-plot porowość–przepuszczalność skorelowany z wydzielonymi GHU

Widoczne na rysunku 3.6 czarne punkty są piaskowcami istebniańskimi, natomiast punkty czerwone to losowo wybrane próbki z innych wydzielań.

**Klasa I** – to skały o doskonałej porowości i bardzo dobrej przepuszczalności, której wartość jest ograniczona ze względu na wykształcenie przestrzeni porowej (wymiar fraktalny nie przekracza 2,98).

**Klasa II** – reprezentuje skały o takich samych parametrach zbiornikowych, lecz o niższych parametrach filtracyjnych, co jest spowodowane bardziej mikroporowym wykształceniem parametrów przestrzeni porowej (wartość średnicy progowej) i bardziej chaotycznym systemem połączeń międzyporowych (niższy wymiar fraktalny).

Obie te klasy są bardzo dobrymi skałami zbiornikowymi.

**Klasa III** – to skały o obniżonych parametrach zbiornikowych (które można określić jako dobre) i umiarkowanych właściwościach filtracyjnych, spowodowanych dalszym przesunięciem się parametrów przestrzeni porowej w stronę mikroporów.

**Klasa IV** – to ogniwo pośrednie między skałami konwencjonalnymi a skałami typu *tight*. Ich parametry zbiornikowe można określić jako dobre, natomiast właściwości filtracyjne jako słabe. Są to już skały o mikroporowym charakterze i relatywnie niskich wymiarach fraktalnych, świadczących o „burzliwej przeszłości diagenetycznej”.

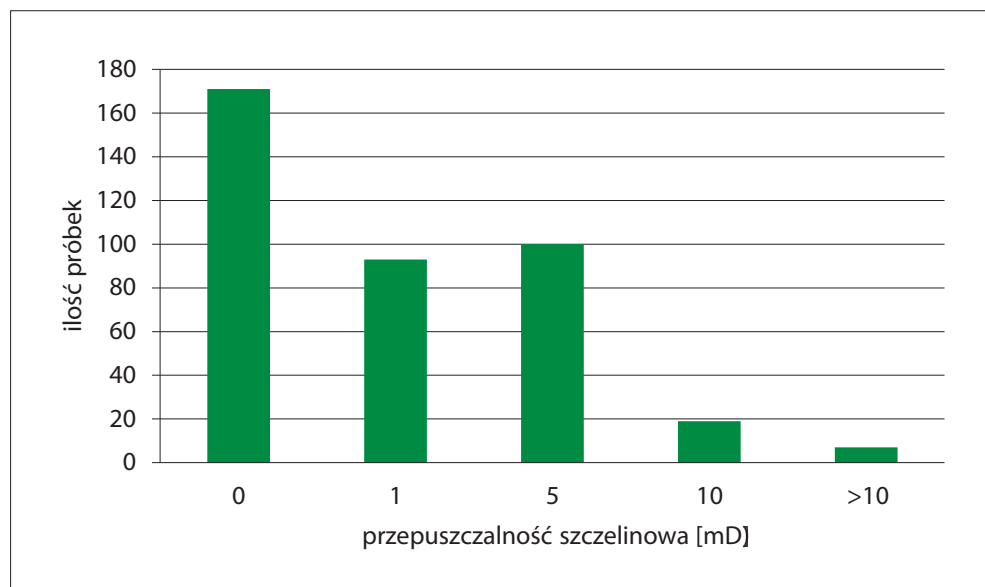
**Klasa V** – to bardzo dobre skały typu *tight*, przy czym głównym parametrem wartościującym te skały jest porowatość. Na tej klasie załamują się właściwości zbiornikowe. Dlatego skały 3 GHU o porowatościach poniżej 5% nie będą istotnym elementem potencjalnych złóż typu *tight*.

Poszczególnym klasom przyporządkowujemy odpowiednie interwały w profilach. Te wydzielenia staną się podstawą do obliczeń numerycznych dla całego złoża. Bloki o parametrach danej klasy podobieństwa, którym przyporządkowujemy odpowiednie parametry, składają się na cały obiekt.

## Nowe spojrzenia na parametry filtracyjne skał o niskiej przepuszczalności i skał typu *tight*

W ramach polsko-ukraińskiego projektu badawczego nr DWM/1818-1/2N 2005 pn. „Badania transgraniczne wglębnych struktur geologicznych brzeżnej strefy Karpat w aspekcie odkryć i udostępniania nowych złóż ropy naftowej i gazu ziemnego” [10], kierowanego przez profesora Jana Kuśmierka, przeprowadzono 388 oznaczeń przepuszczalności szczelinowych. Oznaczenia wykonano na płytkach cienkich metodą trawersów losowych [1, 5, 11]. Zebrany materiał rdzeniowy pochodził z otworów: Kuźmina-1, Kuźmina-2, Paszowa-1, Dynów-1, Drohobyczka-3, Węgierka-6, Hłomcza-4, Lutowiska-2 oraz z wychodni znajdujących się na terenie Polski i Ukrainy: Dobra, Tyrawa Solna, Tarnawka, Turnia, Grąziowa, Międzybrodzie, Sanok, Wańkowa, Biała Góra, Potok Olchowski, Załuż, Arłamów, Słonne, Trójca, Turka, Bystrica, Sprynia, Stary Sambor, Dubnik, Tersziw. Oprócz tego wykonano 25 kompletów oznaczeń przepuszczalności szczelinowej na płytkach cienkich i zglądach z odwiertów Dwernik-3 i Lutowiska-2.

Otrzymane wyniki zaprezentowano na diagramie częstości przepuszczalności szczelinowej (rysunek 3.7) oraz w sposób syntetyczny w tabeli 3.3.



Rys. 3.7. Diagram częstości dla pomiarów przepuszczalności szczelinowej (pełna baza danych)

Nie stwierdzono występowania mikroszczelin w żadnych z przebadanych skał z piaskowców: borysławskich (cztery próbki), kliwskich (dwie próbki), spaskich (trzy próbki) oraz warstw grodziskich (dwie próbki). To istotne dane, bowiem zbiór próbek jest mały i obejmuje wyłącznie próbki z odsłoneń. Brak mikroszczelin w tego typu utworach karpackich nie jest więc przesądzone.

W piaskowcach jamneńskich, skałach sarmatu, warstwach kliwskich i lgockich próbki o niezerowych wartościach przepuszczalności szczelinowych są w mniejszości (tabela 3.3). W pozostałych wydzieleniach dominują próbki szczelinowe, przy czym typowe wartości przepuszczalności szczelinowej zawierają się w przedziale 1–5 mD.

Przeprowadzone badania rzuciły światło na możliwości poszukiwania nowych złóż węglowodorów w Karpatach. Pomierzone przepuszczalności szczelinowe dominują w wydzieleniach zaliczanych do skał o niskiej przepuszczalności lub skał typu *tight*. Czyni to z Karpat jeden z najbardziej perspektywicznych obszarów, dających szansę na znalezienie i opłacalną eksploatację złóż typu *tight* oraz złóż zaliczanych do tej pory do nieperspektywicznych ze względu na niskie parametry zbiornikowe i filtracyjne. Dla niektórych wydzieleń porowatość szczelinowa będzie również istotnym elementem zwiększającym pojemność potencjalnych złóż.



Tabela 3.3. Przepuszczalności szczelinowe

Wydzielenie	Liczba pomiarów	Przepuszczalność maksymalna	Zakresy przepuszczalności [mD]				
			0	<1	1–5	5–10	>10
baden górny	15	7,52	1	6	7	1	
warstwy hieroglifowe	4	7,14		1	2	1	
warstwy inoceramowe	96	13,24	33	22	32	5	4
łupki pstre	2	0,52		2			
menility	22	5,9	11	5	5	1	
miocen autochtoniczny	6	22,07	1	2	2		1
piaskowce borysławskie	4	0	4				
piaskowce jamnieńskie	18	1,32	16	1	1		
piaskowce kliwskie	2	0,8		2			
piaskowce polanickie	10	20,28	3	1	4	1	1
piaskowce spaskie	3	0	3				
sarmat	10	15,85	6	3			1
stebnik/zlepieńce	6	3,04	1	2	3		
warstwy grodziskie	2	0	2				
warstwy istebniańskie	5	2,35	2	1	2		
warstwy kliwsko-krośnieńskie	16	3,05	6	4	6		
warstwy kliwskie	28	3,48	18	4	6		
warstwy krośnieńskie	75	7,17	38	15	16	6	
warstwy Igockie	29	4,51	15	7	7		
warstwy spaskie	25	3,75	9	12	4		
piaskowce stryjskie	10	9,52	2	3	3	2	

W skrajnych przypadkach porowatość szczelinowa może osiągnąć 20%, zaś przepuszczalności szczelinowe – 50 mD, przy czym jest to w znacznym stopniu efekt istnienia mikroszczelin bez uwzględniania możliwości wystąpienia szczelin o większych rozwarciach, które incydentalnie zostały również znalezione.

Potwierdzona została użyteczność próbek z odsłonięć do oceny parametrów filtracyjnych, które dla danych wydzieleń dobrze korelują z próbkami wgłębnymi.

## Podsumowanie

Przyjęcie jednakowej metodyki analizy parametrów zbiornikowych i filtracyjnych wszystkich piaskowców karpackich – niezależnie od ich położenia geologicznego, wydzielenia stratygraficznego i głębokości zalegania czy historii diagenetycznej – przyniosło zaskakujące wyniki: wszystkie piaskowce o niezerowych parametrach zbiornikowych i filtracyjnych można pogrupować w trzy zbiornikowe klasy podobieństwa: I (7 GHU), II (6 GHU), III (5 GHU) oraz dwie klasy zakwalifikowane jako skały typu *tight*: IV (4 GHU) i V (3 GHU).

Jedynym parametrem jednoznacznie wydzielaającym poszczególne klasy jest średnica progowa.

Dla poszczególnych wydzieleń stratygraficznych klasy te będą występować w różnych proporcjach. W przypadku najlepszych karpackich wydzieleń – piaskowców ciężkowickich i istebniańskich – ilościowo dominować będzie klasa I i II. W piaskowcach krośnieńskich tego typu skały mogą w ogóle nie być obecne.

Długa seria badań potwierdziła przydatność badań próbek z wychodni do prognozowania parametrów zbiornikowych i filtracyjnych skał wgłębnych z tych samych wydzieleń.

Istniejące powszechnie w Karpatach systemy szczelin dla wielu wydzieleń będą podstawową drogą transportu węglowodorów. Dają one również zdecydowanie wyższe oszacowania możliwości eksploatacji skał o niskiej i bardzo niskiej przepuszczalności intergranularnej. Miększe kompleksy skał typu *tight* mogą stać się opłacalnymi w eksploatacji złożami. Szczególnie interesujące z tego punktu widzenia stają się piaskowce krośnieńskie.

Wydzielenie klas podobieństwa weryfikuje od razu system transportu **płynów złożowych**. Jeśli próbka o porowatości 5% wykazuje przepuszczalność rzędu kilkunastu mD, stanowi to świadectwo istnienia systemu spękań.

## Literatura

- [1] Aguilera R.: *Naturally Fractured Reservoirs*. PennWell Publishing Company, Tulsa 1980.
- [2] Amaefule J. O., Altunbay M., Tiab D., Kersey D. G., Keelan D. K.: *Enhanced reservoir description: using core and log data to identify hydraulic (flow) units and predict permeability in uncored intervals/wells*. SPE Technical Paper 26436, 1993, s. 205–220.
- [3] Angulo R. F., Alvarado V., Gonzalez H.: *Fractal Dimensions from Mercury Intrusion Capillary Tests*. SPE Technical Paper 23695, 1992.
- [4] Bliefnick D. M., Kaldi J. G.: *Pore Geometry: Control on Reservoir Properties, Walker Creek Field, Columbia and Lafayette Counties, Arkansas*. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 1996, vol. 80, issue 7, s. 1027–1044.
- [5] Bona N., Radaelli F., Ortenzi A., De Poli A., Peduzzi C., Giorgioni M.: *Integrated Core Analysis for Fractured Reservoirs*. SPE Reservoir Evaluation & Engineering 2003, vol. 6, issue 4, s. 226–233.
- [6] Corbett P. W. M., Potter D. K.: *Petrotyping: a basemap and atlas for navigating through permeability and porosity data for reservoir comparison and permeability prediction*. SCA Papers SCA 2004-30, s. 385–396.
- [7] De Wiest R. J. M.: *Flow through Porous Media*. Academic Press, New York 1969.
- [8] Donaldson E. C., Tiab D.: *Petrophysics*. Gulf Publishing Company, Houston, Texas 1996.
- [9] Ebanks W. J., Scheihing M. H., Atkinson C. D.: *Flow Units for Reservoir Characterization*. American Association of Petroleum Geologists, Methods in Exploration 1992, vol. 10, s. 282–285.
- [10] Kuśmierk J.: *Badania transgraniczne w głębinach struktur geologicznych brzeżnej strefy Karpat w aspekcie odkryć i udostępniania nowych złóż ropy naftowej i gazu ziemnego*. Polsko-ukraiński projekt badawczy nr DWM/1818-1/2N 2005.
- [11] Leśniak G., Darlak B.: *Laboratory investigation of petrophysical properties of fracture and vugged rocks*. Proceed. Modern Exploration and Improved Oil and Gas Recovery Methods, Cracow 12–15 September 1995, s. 234.
- [12] Leśniak G., Such P.: *Fractal approach, Analysis of images and diagenesis in pore space evaluation*. Natural Resources Research 2005, vol. 14, no. 4, s. 317–324.
- [13] Leśniak G., Such P.: *Nowe spojrzenie na właściwości zbiornikowe i filtracyjne piaskowców karpaccich*. Geologia 2008, t. 34, z. 3, s. 423–444.
- [14] Morrow N. R.: *Capillary Pressure Correlation for Uniformly Wetted Porous Media*. Journal of Canadian Petroleum Technology 1976, vol. 15, issue 4, s. 49–69.

- [15] Such P.: *An Application of Fractal Analysis in Investigations of Reservoir Rocks*. Abs. Book Conference and Exhibition: Modern Exploration and Improved Oil and Gas Recovery Methods, Cracow, Poland, 1–4 September 1998.
- [16] Such P.: Projekt badawczy: 4 T12B 027 27: *Kompleksowa analiza i ekstrapolacja otrzymanych wyników badań petrofizycznych wraz z opracowaniem metody kontroli jakości, walidacji rezultatów i szacowania niepewności otrzymanych rezultatów*. 2007.
- [17] Such P.: *Wykorzystanie porometrii rtęciowej w analizie przestrzeni porowej skał zbiornikowych*. Prace Naukowe IGNiG nr 113, 2002, 86 s.
- [18] Such P., Kruczek J., Leśniak G.: *Wpływ procesów diagenetycznych na właściwości zbiornikowe piaskowców krośnieńskich jednostki śląskiej*. Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej nt. „Dzień dzisiejszy przemysłu naftowego”. Wysowa, 27–30 maja 1998 r., s. 110–114.
- [19] Such P., Kruczek J., Leśniak G., Kobyłecka A.: *Diagenesis Processes in The Carpathian Flysh and Their Influence on the Reservoir Properties of Rocks*. Abs. Book Conference and Exhibition: Modern Exploration and Improved Oil and Gas Recovery Methods, Cracow, Poland, 1–4 September 1998.
- [20] Such P., Leśniak G., Budak P.: *Kompleksowa metodyka badania właściwości petrofizycznych skał*. Prace Naukowe INiG nr 142, 2007, 69 s.

---