

INKLUZJE WĘGLOWODOROWE W CEMENTACH SKAŁ OSADOWYCH I MINERAŁACH ŻYŁOWYCH – CHARAKTERYSTYKA I ZNACZENIE

HYDROCARBON INCLUSIONS IN CEMENTS OF SEDIMENTARY ROCKS AND IN VEIN MINERALS – CHARACTERISTICS AND SIGNIFICANCE

KATARZYNA JARMOŁOWICZ-SZULC¹

Abstrakt. Na podstawie badań przeprowadzonych w obrębie trzech obszarów w Polsce przedstawiono charakterystykę i efekty analiz mikrotermometrycznych inkluzji, występujących w spoiwach i minerałach skał osadowych różnego wieku (od kambru przez perm po paleogen) oraz wypełnionych węglowodorami (HCFI). Inkluzje mają charakter pierwotny i wtórny. Są na ogół jedno- lub dwufazowe. Charakteryzuje je fluorescencja w barwach biało-niebieskich (ropa naftowa) lub niebieskawej (metan), niekiedy żółtej lub czerwonej. Na podstawie barwy świecenia wstępnie oszacowano charakter węglowodorów, które wypełniają te inkluzje i krążą w skałach z tego regionu. Temperatura homogenizacji, która stanowi przybliżenie temperatury zamknięcia fluidu w minerale, wykazuje zmienność związaną z historią geologiczną badanych obszarów. Inkluzje węglowodorów współwystępują w badanych rejonach z inkluzjami solankowymi. Połączenie wyników analiz mikrotermometrycznych inkluzji węglowodorowych z rezultatami badań inkluzji wodnych pozwoliło na szerszą interpretację wyników wszystkich oznaczeń w poszczególnych rejonach. Obecność węglowodorów w inkluzjach świadczy o ich występowaniu i/lub migracji w skałach badanych regionów.

Słowa kluczowe: inkluzje fluidalne, węglowodory, kambry, perm, paleogen, obszar morski i wybrzeże Bałtyku, Karpaty.

Abstract. Characteristics and results of microthermometric studies of fluid inclusions which occur in the cements of sedimentary rocks of various ages (from Cambrian through Permian to Paleogene) and filled with hydrocarbons (HCFI) are presented. The inclusions are primary and secondary in origin. They display one or two phases and fluorescence in white-blue (oil) or dull blue (methane) colours, sometimes yellow or red. Based on the fluorescence colour in the ultraviolet light a character of hydrocarbons that fill these inclusions and migrate in the rocks of the region can be estimated. The inclusions are filled with palaeofluids of different compositions. The homogenization temperatures, which correspond to the minimum estimation of the trapping temperatures in minerals, show variability with respect to the geological history of the study area. The hydrocarbon inclusions are often accompanied by brine inclusions. Wider interpretation of all microthermometric analyses was enabled due to the combination of studies on hydrocarbon and aqueous inclusions. The presence of hydrocarbons in inclusions is a proof of their occurrence and/or migration in the rocks of the regions studied.

Key words: fluid inclusions, hydrocarbons, Cambrian, Permian, Paleogene, offshore and inshore Baltic Sea area, Carpathians.

WSTĘP

Analiza różnego typu inkluzji fluidalnych występujących w wypełnieniach przestrzeni porowych skał osadowych była przeprowadzana przez wielu lat w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym

w związku z kompleksowymi badaniami petrologicznymi skał osadowych (Jarmołowicz-Szulc, 1995a, 1995b, 1997, 1998c, 2015). Swym zakresem obejmowała obszar praktycznie całego kraju, przy czym inkluzje węglowodorowe

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: katarzyna.jarmolowicz-szulc@pgi.gov.pl.

stwierdzono w trzech rejonach (fig. 1). Badania prowadzono w skałach różnego wieku na obszarach objętych głębokimi wierceniami i na powierzchni. Jako obszar objęty badaniami fluidalnych inkluzji węglowodorowych można wymienić regiony od szelfu bałtyckiego i wybrzeża Bałtyku (Jarmołowicz-Szulc, 1998b, 2001a, 2015) (fig. 1A) poprzez część północno-zachodnią i środkową Niżu Polskiego (Jarmołowicz-Szulc, 1999a, b, 2015) (fig. 1B) po Karpaty i Pogórze Karpackie (Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2005; Jarmołowicz-Szulc, 2009b, c, 2015; Jankowski, Jarmołowicz-Szulc, 2009; Jarmołowicz-Szulc i in., 2008, 2010a, b, 2012, 2015) (fig. 1C). Wiek skał w poszczególnych obszarach oscyluje od kambru na północy przez perm w części centralnej po paleogen na południu. W formacjach ordowicko-sylurskich, triasowych i kredowych autorka nie prowadziła bezpośrednich badań inkluzji, ani o charakterze solankowym (AQFI), ani węglowodorowym (HCFI).

Inkluzje zawierające węglowodory są znane z minerałów autigenicznych, detrytycznych i wypełnień spękań w skałach zbiornikowych (np. Burrus, 1981; Bodnar, 1990; Karlson i in., 1993). Jeżeli znany jest skład inkluzji, to dane mikrotermometryczne mogą być interpretowane jako odzwierciedlające warunki uwięzienia (Roedder, 1984) i użyte dalej zarówno do określania fizycznych warunków migracji węglowodorów, jak i do rekonstrukcji termicznej historii basenów osadowych (np. Burrus, 1991; McLimans, 1987).

Prace badawcze podejmowano w celu rozpoznania charakteru inkluzji fluidalnych w spoiwach skał różnego wieku geologicznego. Badano te wrostki w konkretnym materiale geologicznym, zarówno pod kątem ich fazowości, wypełnienia i kształtu, jak i ich stosowania jako termometru geologicznego (Jarmołowicz-Szulc, 2015).

W artykule zaprezentowano dotychczasowe wyniki uzyskane dla specyficznego rodzaju inkluzji ciepło-gazowych, jakim są wrostki wypełnione węglowodorami, przede wszystkim ropą naftową, w mniejszym stopniu – metanem. Omówiono ich analizę, charakterystykę w skałach z poszczególnych regionów i wnioski z rezultatów badań pod kątem migracji węglowodorów. W zamierzeniu autorki praca ma stanowić swego rodzaju zbiór informacji na ten temat i uzupełnienie do publikacji podsumowującej analizy inkluzji fluidalnych (wodnych, solankowych) w spoiwach skał osadowych Polski (Jarmołowicz-Szulc, 2015).

Na obszarach złożowych ropy naftowej i gazu ziemnego w spoiwach skał osadowych mogą występować dwa typy inkluzji fluidalnych – roztworów solankowych i węglowodorów. Na podstawie badań tych mikrowrostków, znajdujących się w określonej pozycji w spoiwach, można wyciągać wnioski co do historii diagenety i migracji fluidów (np. Burrus, 1981; McLimans, 1987; Barker, Kopp, 1991; Jarmołowicz-Szulc, 1995, 2001a, 2009c, 2015).

Ogólnym założeniem metody badań inkluzji ciepło-gazowych jest, że minerały, wypełniające przestrzeń porową skał osadowych, mogą w trakcie krystalizacji zamykać w swych mikroszczelinach niewielkie ilości fluidów krążących w basenie sedimentacyjnym (Roedder, 1984; Goldstein, Reynolds, 1994). Inkluzje są więc reliktowymi porcjami roztworów krążących w systemie. W przypadku wrostków wodnych (AQFI), badając je pod kątem ich zachowania w trakcie podgrzewania i zamrażania, można rekonstruować pierwotne warunki tworzenia minerałów oraz określić skład i gęstość paleofluidów. W przypadku wrostków węglowodorowych (HCFI) można odtwarzać charakter tych fluidów i szacować dojrzałość ropy naftowej i/lub skład wypełnień. W rzadkim przypadku współwystępowania obu fluidów jest możliwa rekonstrukcja pierwotnych warunków ich wspólnego uwięzienia.

Różne minerały wypełniające przestrzeń porową w skałach osadowych (kwarc, węglany, siarczany) w różnym stopniu są podatne na wpływ czynników zewnętrznych. Najbardziej odporny na zmiany jest cement kwarcowy, toteż uzyskiwane dla niego wyniki można uznać za najbardziej miarodajne (Goldstein, Reynolds, 1994; Jarmołowicz-Szulc, 1995a, b, 1997), o ile jego powstanie jako obwódek nie jest wynikiem rekrystalizacji mniej stabilnych faz kwarcowych czy krzemionkowych (Goldstein, Rossi, 2002). Mniej odporne na wpływ czynników zewnętrznych są węglany i siarczany.

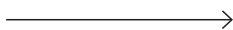


Fig. 1. Lokalizacja obszarów badań w Polsce

A – obszar Morza Bałtyckiego i rejonu Żarnowca (polski segment); B – rejon Wielkopolsko-Pomorski – obszar Niżu Polskiego; C – Karpaty i Pogórze Karpackie

Location of the study areas in Poland

A – offshore and onshore area of the Baltic Sea (Polish segment); B – Wielkopolska-Pomerania region of the Polish Lowlands; C – the Carpathians and the Carpathian Foredeep



METODYKA, APARATURA I PRACE BADAWCZE

Prace badawcze, których rezultaty są obecnie prezentowane, prowadzono według przyjętego wcześniej schematu (Jarmołowicz-Szulc, 1993, 2015). Obejmuje on swym zakresem zarówno badania wstępne (mikroskopową ocenę materiału, selekcję próbek badawczych), jak i charakterystykę inkluzji wraz z bardzo istotnym z punktu widzenia badań węglowodorów studium fluorescencji. W zależności od stwierdzonej sensowności przeprowadzania oznaczeń mikrotermometrycznych wykonywano badania temperaturowe (zamrażanie, podgrzewanie). Badania fluidalnych inkluzji węglowodorowych przeprowadzono pod mikroskopem w specjalnych dwustronnie polerowanych płytkach z użyciem aparatury zamrażająco-grzewczej Fluid Inc. System i zestawów fluorescencyjnych Leitz (światło niebieskie) oraz Nikon (nadfiolet i światło niebieskie) (np. Jarmołowicz-Szulc, 2001a, 2009c; Jarmołowicz-Szulc i in., 2008). Ponadto badania mikrotermometryczne realizowano za pomocą stolika Linkam z oprogramowaniem komputerowym (Jarmołowicz-Szulc i in., 2010, 2012). Do wykonania preparatów w Państwowym Instytucie Geologicznym zastosowano standardową procedurę przygotowawczą na zimno (Goldstein, Reynolds, 1994; Jarmołowicz-Szulc, 1997).

Grzanie i zamrażanie próbek na obu stolikach zamrażająco-grzewczych można prowadzić w zakresie temperatur od pokojowej (23°C) do +220°C i do -190°C, stosując standardowe techniki analityczne (Sheppard i in., 1985; Goldstein, Reynolds, 1994; Jarmołowicz-Szulc, 1997, 2001a, b, 2015; Samson i in., 2003). Dokładność pomiarów dla obu stolików kalibrowano względem powszechnie stosowanych standardów SynFlinc i wynosi ona 1°C w zakresie dodatnich temperatur, a 0,1°C w zakresie temperatur ujemnych. Tempo grzania i zamrażania w urządzeniu Fluid Inc. System kontrolowano manualnie, podczas gdy na stoliku Linkam wynosiło ono 10°C/min przy zamrażaniu i grzaniu, przechodząc w grzanie w tempie 0,5°C/min w pobliżu charakterystycznych temperatur diagnostycznych.

Przy przeliczeniach wyników analiz korzystano z programu FLINCOR (Brown, 1989) i FLUIDS (Bakker, 2003; Bakker, Brown, 2003). Poza badaniami inkluzji *sensu stricto* prowadzono także oznaczenia petrologiczne, mineralogiczne i geochemiczne, które swym zakresem poprzedziły i wspomagały analizę inkluzji.

CHARAKTERYSTYKA INKLUZJI WĘGLOWODOROWYCH

Fluidalne inkluzje węglowodorowe (HCFI) rozpoznano i zbadano w arenitach kwarcowych środkowego kambru z otworów wiertniczych rejonu Żarnowca i na obszarze Wyniesienia Łeby (Jarmołowicz-Szulc, 1995b, 1998b, 2001a, 2015) (fig. 1A).

Wrostki ciekło-gazowe występujące na Wyniesieniu Łeby na obszarze Morza Bałtyckiego w spoiwach skał środkowego kambru w otworach wiertniczych na głębokości od 1413 do 2487 m są dwójakiego rodzaju (AQFI i HCFI). Ich rozmieszczenie w skale jest bardzo charakterystyczne. Schemat ułożenia wrostków zaprezentowano na figurze 2. Część inkluzji jest wypełniona węglowodorami, wykazującymi fluorescencję w nadfiolecie (HCFI) (Jarmołowicz-Szulc, 2001a, 2015). Inkluzje te mają charakter pierwotny i wtórny. W przeciwieństwie do inkluzji „wodnych” występujących na granicy kwarcu detrytycznego i autigenicznych obwódek kwarcowych we wczesnym cemente i w późnych wypełnieniach mikrospekań (fig. 2B) inkluzje wypełnione węglowodorami (ropa naftowa) są najbardziej charakterystyczne dla mikrospekań (wyrażna generacja III, fig. 2C). Rozróżnienie „wczesnego” i „późnego” cementu w arenitach kwarcowych przeprowadzono za Sikorską (2000). Wielkość inkluzji węglowodorowych zmienia się od 1 do 10 mikrometrów. Kształt inkluzji jest zróżnicowany (fig. 2A). Mają charakter dwufazowy. Niezależnie od głębokości występowania skały w otworach wiertniczych bloku Łeby dwufazowe inkluzje typu HCFI charakteryzuje fluorescencja w barwach biało-

-niebieskich (tabl. I: 1–4) i homogenizacja w przedziale od 60 do powyżej 100°C.

Inkluzje fluidalne w skałach rejonu Żarnowca (otwory wiertnicze Żarnowiec IG 1 i IG 4) mają podobny charakter i występują w cemente kwarcowym typu obwódek wokół ziaren detrytycznych (fig. 2A) oraz wtórnych zabliźnień kwarcem spekań i mikroszczelin (Jarmołowicz-Szulc, 1998b). Charakterystyczną cechą wrostków jest fluorescencja w nadfiolecie w barwach biało-niebieskich (tabl. I: 5, 6). Inkluzje są wypełnione węglowodorami (ropa naftowa). Wrostki są dwufazowe i homogenizują w fazę ciekłą w temperaturze od 74 do 110°C.

Jak przedstawiono powyżej, inkluzje ciekłych węglowodorów (HCFI) – ropy naftowej – fluoryzują w barwach biało-niebieskich. Występują liniowo lub w mniej regularnych wypełnieniach mikrospekań i mikroszczelin w ziarnach piaskowców i są genetycznie związane z późnym cementem kwarcowym. W tej relacji do cementu pozostają także inkluzje na tzw. granicy kwarcu detrytycznego i obwódki autigenicznej (fig. 2). Na podstawie danych mikrotermometrycznych dla współwystępujących fluidów (HCFI i AQFI) można oszacować warunki ich wspólnego uwięzienia. Wspólne uwięzienie ropy i solanki w późnym cemente kwarcowym mogło nastąpić w warunkach temperatury ok. 100°C i ciśnienia ok. 300 barów na obecnym obszarze morskim, a 135°C i 500 barów na obecnym wybrzeżu Morza Bałtyckiego (Jarmołowicz-Szulc, 1998, 2001a, 2015).

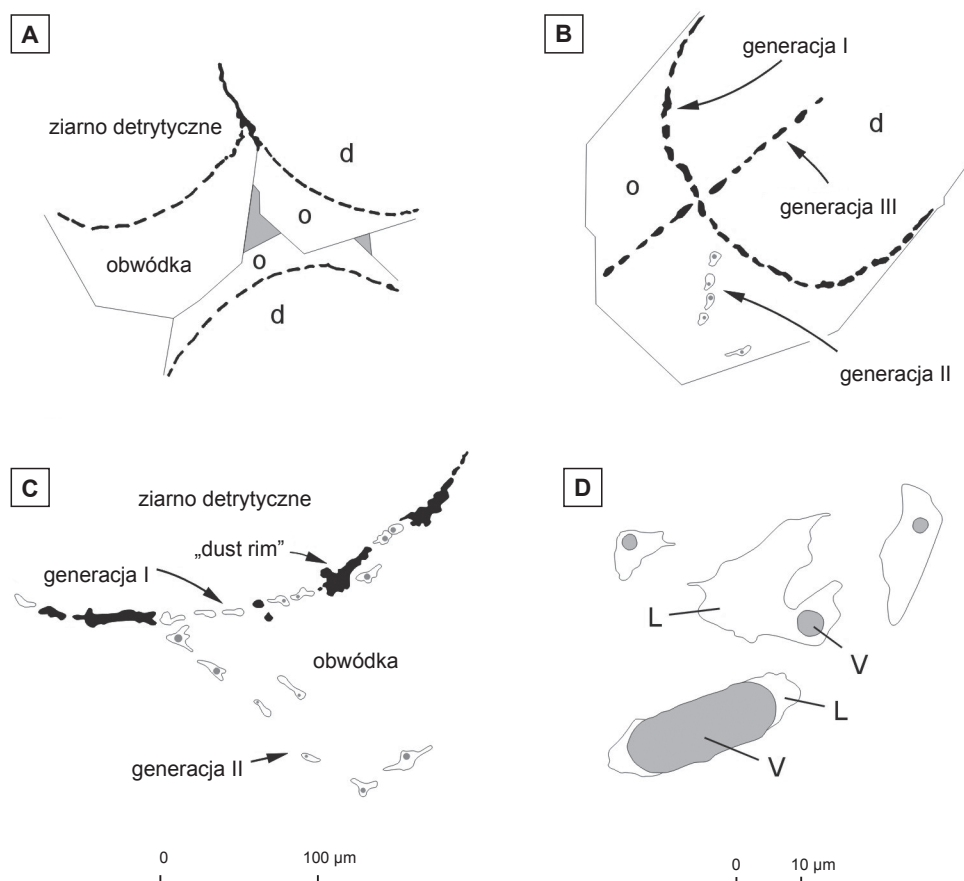


Fig. 2. Pozycja i generacje fluidalnych inkluzji węglowodorowych w spoiwie kwarcowym piaskowców kambru (schemat)

d – ziarno detrytyczne, o – obwódka kwarcowa; L – faza ciekła; V – faza gazowa

Position and generations of hydrocarbon fluid inclusions in the quartz cement in the Cambrian sandstones (a scheme)

d – detrital grain, o – quartz overgrowth; L – liquid phase; V – vapour phase

Innego rodzaju inkluzje węglowodorowe stwierdzono w skałach czerwonego spągowca (fig. 1B), w których ogółem zbadano wzrostki w trzech typach wypełnień przestrzeni porowej – cemencie węglanowym, kwarcowym i siarczanowym (Jarmołowicz-Szulc, 1998c, 1999a, b, 2009a). Inkluzje fluidalne w spoiwach skał czerwonego spągowca nie wykazały diagnostycznej dla węglowodorów fluorescencji ani w świetle niebieskim, ani w nadfiolecie. Minimalne niebieskawe świecenie („dull blue” sensu Goldstein, Reynolds, 1984) zaobserwowano tylko w przypadku obszaru złoża gazu ziemnego Paproć–Cicha Góra. Można więc stwierdzić, że tylko w cemencie anhydrytowym na obszarze Paproć–Cicha Góra w wyższej (cechszyńskiej) części profilu występują inkluzje węglowodorów gazowych. Jest to metan z domieszką azotu (Jarmołowicz-Szulc, 1995a, 1998c, 1999a, 2015). Obecność inkluzji węglowodorowych w cemencie wieku cechsztyńskiego implikuje możliwość napływu i uwięzienia gazu jako inkluzji w cemencie w cechsztynie.

W otworze wiertniczym SG-1, którego profil składa się w większości z laminowanej facji madstonowej (Jarmołowicz-Szulc, Jasionowski, 2009), przeprowadzono badania

inkluzji fluidalnych, które wykazały istnienie kilku typów inkluzji – jednofazowych (gaz lub solanka), dwufazowych (solanka) i trójfazowych (woda–ropa naftowa/gaz).

Jednofazowe jasne i ciemne inkluzje zawierają dwutlenek węgla i metan, a ich temperatura homogenizacji (T_h) wynosi odpowiednio $+8,0$ i -85°C (otw. SG-1, pr. nr 17). Bardziej szczegółowych badań samych węglowodorów nie przeprowadzono, skupiono się na inkluzjach wodnych (solankowych).

W Karpatach – kolejnym obszarze objętym badaniami wzrostków gazowo-ciekłych w minerałach – stwierdzono i badano inkluzje fluidalne w obrębie żyłowej mineralizacji węglanowo-kwarcowej i nagromadzeń substancji bitumicznej (Jarmołowicz-Szulc, 2000, 2001b, 2009c; Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2000, 2001, 2005; Jarmołowicz-Szulc i in., 2008, 2012). Z punktu widzenia badań inkluzji zawierających węglowodory kwarc jest bardzo istotny w Karpatach. Krystalizuje jako drobne osobniki na ściankach żyłek lub tworzy wyraźne automorficzne kryształy (kwarc typu diamenty marmaroskie) w obrębie wypełnień bitumicznych

i/lub węglanowych. Kwarc i węglany są bogate w inkluzje fluidalne. Węglowodory występują w postaci wrastków pierwotnych w diamentach marmaroskich i wtórnych w kalcycie. Można je podzielić na stałe, ciekłe i gazowe. Zaobserwowano inkluzje homogeniczne i heterogeniczne. Niekiedy bituminy stałe występują w kwarcu bardzo obficie, co prowadzi do ciemnego zabarwienia kryształów, w skrajnych przypadkach na czarno, np. w rejonie Mszany Dolnej (Karwowski, Dorda, 1986; Jarmołowicz-Szulc i in., 2012). Węglowodory wypełniające inkluzje w kwarcu typu diamentu marmaroskiego, czy to na obszarze Polski, czy też na przyległym obszarze Ukrainy, to ropa naftowa, metan – czysty lub z domieszkami (np. azot, dwutlenek węgla). Inkluzje wykazują zróżnicowane świecenie w nadfiolecie, które jest w dużej mierze diagnostyczne w odniesieniu do ich ogólnego składu (Jarmołowicz-Szulc, 2001a, b), co zaprezentowano na zestawieniu mikrofotografii, na których są widoczne różne barwy fluorescencji dla różnych węglowodorów (tabl. II). Białe-niebieskie świecenie wskazuje na lekką ropę naftową zamkniętą w dużych inkluzjach w kwarcu, o wysokiej dojrzałości i charakterze ropy parafinowej (tabl. II: 1, 2). Żółta fluorescencja inkluzji (tabl. II: 3, 4) odpowiada innej generacji ropy – cięższej, mniej dojrzałej o charakterze w kierunku ropy naftenowej. Obecność tak zróżnicowanych fluidalnych inkluzji węglowodorowych w kwarcu, wypeł-

nionych ropą o różnej charakterystyce, świadczy o migracji węglowodorów zróżnicowanych pod względem charakteru w historii geologicznej regionu karpackiego.

Obecne w kwarcu inkluzje jednofazowe wykazują często fluorescencję w barwie ciemnoniebieskiej (tabl. II: 5, 6). W wyniku badań mikrotermometrycznych tych inkluzji uzyskano szczegółowe dane składu wypełniających je fluidów. Przebieg procesu podgrzewania inkluzji w celu oznaczenia temperatury homogenizacji przedstawiono na tablicy III. Proces przebiega w zakresie temperatur ujemnych – od głębokiego zamrożenia do temperatury -196°C przez homogenizację 1 fazy fluidu (metan) w temperaturze -92°C do homogenizacji drugiego fluidu (dwutlenek węgla) w $-4,2^{\circ}\text{C}$. W wyniku oznaczeń dla tej jednofazowej inkluzji o wielkości ok. 5 mikrometrów uzyskano skład pozornie jednofazowego wypełnienia w układzie $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Wyniki szczegółowych badań inkluzji fluidalnych pokazują, że przez skały osadowe Karpat fliszowych migrowały zróżnicowane fluidy ewidentnie wykorzystując ścieżki tektoniczne (Jankowski, Jarmołowicz-Szulc, 2009; Jarmołowicz-Szulc, 2009c). Fluidy te są odpowiedzialne za mineralizację żyłową i występowanie bituminów. Bituminy różnią się pod względem stopnia przeobrażenia termicznego prawdopodobnie wskutek swej niehomogenicznej genezy (Jarmołowicz-Szulc, Jankowski, 2010; Jarmołowicz-Szulc i in., 2012).

DYSKUSJA I PODSUMOWANIE

Współwystępowanie inkluzji węglowodorowych i wodnych – choć rzadkie – wskazuje na istnienie w historii basenu układu, w którym z otwartą przestrzenią porową stykały się zarówno woda, jak i ropa. Można wobec tego uznać, że woda musiała być nasycona ropą lub najbardziej rozpuszczalne składniki były zdominowane przez metan i *vice versa*. Ich wzajemna rozpuszczalność w warunkach ciśnienia-temperatury (p-T) w obrębie próbek skalnych jest na tyle niska, że znajdują się one prawdopodobnie poniżej progów analitycznych.

O ile rozpuszczalność wody w ropie jest niewielka i tym samym można pominąć efekt wpływu obecności tej domieszki na warunki ciśnienia-objętości-temperatury (p-V-T), to metan rozpuszczony w wodzie może mieć znaczący wpływ na inkluzje wodne (Hanor, Sassen, 1990). Temperatura homogenizacji AQFI nasyconych niewielką ilością węglowodorów odpowiada temperaturze uwięzienia.

Spoiwa skał osadowych paleozoiku i minerały żyłowe skał paleogenu są trudnym materiałem badawczym, zarówno pod względem przeprowadzania analizy inkluzji fluidalnych, jak i interpretacji wyników. Pierwotne inkluzje wodne (AQFI) w skałach paleozoiku są pojedyncze, nie mają na ogół jednoznacznej pozycji w obrębie minerałów, co utrudnia ocenę ich charakteru i genezy. Są też niewielkie (od 1 do 3 mikrometrów) i występują w mało przejrzystych preparatach. Inkluzje węglowodorowe mają większe wymiary (od 1 do 10 mikrometrów), co ułatwia obserwację zachowania

fluidów w ich wnętrzu. Dodatkowo ich fluorescencja czy to w nadfiolecie, czy też w świetle niebieskim umożliwia ich łatwiejsze odróżnianie. Świecenie w nadfiolecie i/lub świetle niebieskim jest pierwszym kryterium odróżnienia wypełnień wodnych i węglowodorowych inkluzji (Jarmołowicz-Szulc, 1999c, 2001a, 2015). Barwa fluorescencji w nadfiolecie jest natomiast (w przybliżeniu) diagnostyczna w odniesieniu do zawartości i charakteru węglowodorów w wypełnieniu (metan, ropa, dojrzałość, gęstość ropy) (Jarmołowicz-Szulc, *op. cit.*). Biała barwa świecenia jest charakterystyczna dla ropy o wysokiej dojrzałości, lekkiej i o gęstości pomiędzy 45 a 41°API. Żółta barwa jest charakterystyczna dla ropy cięższej i o niskiej dojrzałości.

Interpretacja wyników oznaczeń mikrotermometrycznych w odniesieniu do diagenety jest niezwykle trudna. Badane próbki skał z otworów wiertniczych pochodzą na ogół z dużej obecnie głębokości występowania skał – od poniżej 1000 do ponad 2000 metrów, co wraz z niejednokrotnie wysokimi wartościami temperatur homogenizacji inkluzji i ich poroziąganiem skłania do sugestii, że w przypadku inkluzji solankowych (AQFI) otrzymane dane bardziej odzwierciedlają etap pogrzebienia, niż świadczą o pierwotnych warunkach powstawania cementów. Współwystępowanie AQFI z HCFI może jednak prowadzić do oszacowania warunków temperatury i ciśnienia wspólnego uwięzienia solanki i węglowodorów w minerale (*vide*: Jarmołowicz-Szulc, 2001a, 2009c; Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2005).

Z kolei mineralizację żyłową, węglanowo-kwarcową, występującą w rejonie karpackim na obszarze Mszany Dolnej, w okolicach Cisnej/Kalnicy, Jabłonek i Rabego w granicach Polski oraz bardziej na wschód należy rozpatrywać w nawiązaniu do wyraźnych nagromadzeń substancji bitumicznej zarówno w jednostkach śląskiej i dukielskiej (por. Dudok, Jarmołowicz-Szulc, 2000; Dudok i in., 2002; Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2005; Kotarba i in., 2005; Jarmołowicz-Szulc i in., 2008), jak i strefach melanżu tektonicznego (Jankowski, Jarmołowicz-Szulc, 2009; Jarmołowicz-Szulc, 2009c; Jarmołowicz-Szulc, Jankowski, 2010). Ich wzajemna relacja jest często widoczna już w skali makroskopowej i doskonale uwidacznia się w skali mikroskopowej wraz ze zróżnicowaniem chemicznym. Charakter i sekwencję minerałów w żyłach można ocenić w wyniku zazębiających się studiów inkluzji węglowodorowych, bituminów oraz inkluzji o wypełnieniu solankowym. Substancja bitumiczna, różnie określana w literaturze – asfaltyt (Karwowski, Dorda, 1986), antraksolit (Dudok i in., 2002), pirobitumin (Marynowski w: Jarmołowicz-Szulc i in., 2012) – na ogół zajmuje centralną partię żyłek. Niekiedy wyraź-

nie otula ziarna kwarcu lub wypełnia bardzo cienkie żyłki. Kwarc krystalizuje jako drobne osobniki na ściankach żyłek lub tworzy wyraźne automorficzne kryształy (kwarc typu diamenty marmaroskie) w obrębie wypełnień bitumicznych i/lub węglanowych (Jarmołowicz-Szulc, 2009).

Jak wynika z obecności nagromadzeń bituminów i występowania inkluzji węglowodorowych w kwarcu, w skałach migrowały węglowodory. Specyficzne pułapki w skale macierzystej zawierały nagromadzenia wczesnej ropy, która później została zmieniona przez migrujące solanki (Jarmołowicz-Szulc i in., 2012). Wysoka temperatura powodująca zmiany była wynikiem migrujących zmineralizowanych fluidów, odpowiedzialnych za krystalizację kalcytu i kwarcu. Migracja węglowodorów i solanek w obrębie żył karpackich zachodziła cyklicznie.

W przypadku inkluzji węglowodorów ciekłych występujących na obszarze Wyniesienia Łeby wstępna diagnoza charakteru ropy naftowej na podstawie barwy fluorescencji w nadfiolecie dla ciekłych węglowodorów o białoniebieskim świeceniu w nadfiolecie odpowiada lekkiej ropie naftowej o gęstości ok. 0,7 g/cm³ i GOR od 78 do 133 Sm³/Sm³ (Jarmołowicz-Szulc, 1998, 2001a).

WNIOSKI

1. Inkluzje węglowodorowe (HCFI) współwystępują z inkluzjami wodnymi w spoiwach piaskowców kambryjskich bloku Łeby i na wybrzeżu Morza Bałtyckiego.

2. Inkluzje węglowodorowe są związane z późnym cementem kwarcowym i występują zarówno w wypełnieniach szczelin i mikrospektań, jak i w podobnym typie cementu w pozycji na granicy ziarno detrytyczne-obwódka kwarcowa.

3. Białoniebieska barwa fluorescencji w nadfiolecie jest charakterystyczna dla lekkiej, dojrzałej ropy naftowej.

4. Niebieskawe świecenie („dull blue”) jest charakterystyczne dla inkluzji gazu (metan czysty lub z domieszkami innych gazów) – rejon Paproć–Cicha Góra na Nizu Polskim i obszar karpacki.

5. Domieszki wyższych węglowodorów pod względem zawartości atomów węgla i współwystępowanie ze stałymi bituminami powodują intensywną fluorescencję inkluzji

w skałach Karpat w jednostkach śląskiej i dukielskiej na obszarze Polski i Ukrainy.

6. Na podstawie barwy fluorescencji inkluzji w nadfiolecie wstępnie oszacowano dojrzałość i gęstość ropy naftowej zawartej w mikrowrostkach ciekło-gazowych w arenitach kwarcowych.

7. Zróżnicowane barwy świecenia inkluzji węglowodorowych w kwarcu w Karpatach świadczą o różnych generacjach (i charakterze) fluidów zawierających węglowodory i krążących w skałach z badanego rejonu.

Podziękowania. Autorka składa serdeczne podziękowanie prof. dr. hab. Ł. Karwowskiemu za życzliwość oraz anonimowemu recenzentowi za krytyczne i konstruktywne uwagi dotyczące manuskryptu. J. Turczynowiczowi dziękuję za wykonanie załączników graficznych.

LITERATURA

- BAKKER R.J., 2003 — Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modeling bulk fluid properties. *Chem. Geol.*, **194**: 3–23.
- BAKKER R.J., BROWN P.E., 2003 — Computer modeling in fluid inclusion research, *W*: Fluid inclusions (red. I. Samson i in.). *Mineralogical Association of Canada, Short Course*, **32**: 185–203.
- BARKER K.J., KOPP L. (red.), 1991 — Luminescence and spectroscopy. Quantitative and qualitative applications. *SEPM Short Course*, **25**.
- BODNAR R., 1990 — Petroleum migration in the Miocene Monterey Formation, California, USA: constraints from the fluid inclusion studies. *Miner. Mag.*, **54**: 295–304.
- BROWN P.E., 1989 — FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *Amer. Miner.*, **74**: 1390–1393.
- BURRUS R.C., 1981 — Hydrocarbon fluid inclusions in studies of diagenesis. *Mineralogical Association of Canada*, **6**: 138–156.
- BURRUS R.C., 1991 — Practical aspects of fluorescence microscopy of petroleum inclusions. *W*: Luminescence, microscopy,

- spectroscopy: qualitative and quantitative applications (red. C.E. Barker, O. Kopp). *SEPM Short Course*, **25**: 1–7.
- DUDOK I.V., JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2000 — Hydrocarbon inclusions in vein quartz (the Marmarosh diamonds) from the Krosno and Dukla zones in the Carpathians. *Geol. Quart.*, **44**, 4: 415–423.
- DUDOK I.V., KOTARBA M., JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2002 — Employment of the pyrolytic methods in geochemical studies of organic matter of vein formations. *Geol. Geochim. Gor. Kop.*, **1**: 76–87.
- GOLDSTEIN R.H., REYNOLDS T.J., 1994 — Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *SEPM Short Course*, **31**.
- GOLDSTEIN R.H., ROSSI D., 2002 — Recrystallization in quartz overgrowths. *J. Sed. Res.*, **72**: 432–440.
- HANOR J.S., SASSEN R., 1990 — Evidence for large-scale vertical and lateral migration of formation waters, dissolved salt and crude oil in the Louisiana Gulf Coast. *W: Proceedings Gulf Coast SEPM 9th Annual Research Conference*: 283–296.
- JANKOWSKI L., JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2009 — Particular tectonic zones (the mélange zones) as potential and significant paths for fluid migration and mineral formation. *Miner. Revue*, **59**, 1: 31–44.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 1995a — Fluid inclusions in the studies of the Permian sedimentary rocks from the Polish Lowland. *W: XIII International Congress on Carboniferous–Permian (XIII ICC-P)*, August 28–September 2, Kraków, Poland. Abstracts: 61. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 1995b — Fluid inclusions in diagenesis of sandstones. *W: XIII European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI)*, Sitges, Hiszpania, 20–23.06.1995. *Boll. Espanola Min.*, **18**, 1 (Supplement): 1–2.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 1997 — Zastosowanie inkluzji fluidalnych w cementach skał paleozoiku Nizżu polskiego w poszukiwaniach ropy i gazu. *Narod. Arch. PIG-PIB*, Warszawa.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 1998a — Eksperymentalna ocena dojrzałości ropy naftowej na podstawie badań inkluzji fluidalnych. *Narod. Arch. PIG-PIB*, Warszawa.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 1998b — Quartz cements in the Cambrian sandstones, Żarnowiec region, N Poland: a fluid inclusion study. *Geol. Quart.*, **42**, 3: 311–318.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 1998c — Studies on the filling of the pore space in the Rotliegend sedimentary rocks, SW Poland: fluid inclusions, luminescence, isotopes. *W: VII Pan-American Conference on Research on Fluid Inclusions*, Programs and Abstracts, 36, University of Las Vegas.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 1999a — Izotopowo-inkluzyjne badania spoiw diagenetycznych w obrębie złoża gazu Paproć-Cicha Góra. *Prz. Geol.*, **47**, 5: 476–477.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 1999b — Systematyka inkluzji fluidalnych w wypełnieniach przestrzeni porowej skał osadowych paleozoiku Nizżu Polskiego. *Prz. Geol.*, **47**, 6: 542–546.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2000 — Mineralogiczne i geochemiczne warunki tworzenia „diamentów marmaroskich” – na podstawie badań inkluzji fluidalnych w minerałach żyłowych w Karpatach zewnętrznych. *Narod. Arch. PIG-PIB*, Warszawa.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2001a — Badania inkluzji fluidalnych w spoiwie kwarcowym piaskowców kambryu środkowego na obszarze Bloku Łeby w Morzu Bałtyckim – implikacje diagenetyczne, izotopowe i geochemiczne. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **399**: 1–90.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2001b — Charakterystyka wypełnień żyłowych w SE części Polskich Karpat (kalcyt, kwarc, bituminy). *Prz. Geol.*, **49**: 785–792.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2009a — Analiza inkluzji fluidalnych w wypełnieniach przestrzeni porowej skał czerwonego spągowca w wybranych rejonach Nizżu Polskiego. *Prz. Geol.*, **57**: 343–349.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2009b — Mineralogical and geochemical approach to fissure fillings in selected Carpathian units. *W: XX ECROFI. Fluid and melt inclusions: using bubbles to decode the Earth*. Granada, Spain, 21–27 September, 2009: 119–120. Programme and Abstracts.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2009c — Recent contribution to mineralogical and geochemical studies in the Carpathians. *Miner. Rev.*, **59**, 2: 42–55.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2015 — Analiza inkluzji fluidalnych w minerałach w skałach osadowych Polski – przegląd ogólny i uwagi. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **464**: 25–42.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., DUDOK I.V., 2000 — Fluid inclusion studies in vein minerals of the Carpathians, Poland – Ukraine. *W: Abstracts of XIth Congress of Regional Committee in Mediterranean Neogene Stratigraphy*, Fes, Morocco, 132.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., DUDOK I.V., 2001 — Minerale żyłowe polskich i ukraińskich Karpat fliszowych. *Prz. Geol.*, **49**, 4: 341–342.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., DUDOK I.V., 2005 — Migration of palaeofluids in the contact zone between the Dukla and Silesian units, Western Carpathians – evidence from fluid inclusions and stable isotopes in quartz and calcite. *Geol. Quart.*, **49**: 291–304.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., JANKOWSKI L., 2010 — Results of advanced mineralogical and geochemical studies in the Carpathian melange zone and selected units (Polish-Ukrainian-Slovak triangle). *W: XIX Congress of Carpathian-Balkan Geological Association*. Thessaloniki. Abstracts volume: 173.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., JASIONOWSKI M., 2009 — Fluid inclusion and isotopic characterization of diagenetic minerals in the SG-1 borehole, W Poland. *W: XX ECROFI. Fluid and melt inclusions: using bubbles to decode the Earth*. Granada, Spain, 21–27 September, 2009: 119–120. Programme and Abstracts.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., DUDOK I.V., JANKOWSKI L., 2008 — Organic matter in the Carpathian rocks from Poland and Ukraine. *W: Conference materials 33rd IGC Oslo*, August 6–14, 2008. GEP-01.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., KARWOWSKI Ł., MARYNOWSKI L., 2012 — Fluid circulation and formation of minerals and bitumens in the sedimentary rocks of the Outer Carpathians – based on studies on the quartz-calcite-organic matter association. *Mar. Petrol. Geol.*, **32**, 1: 138–158.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., MATYASIK I., JANKOWSKI L., 2010 — Kontynuacja badań materii organicznej i minerałów w Karpatach – wyniki z obszaru pogranicza polsko-ukraińskiego. *Geopetrol 2010. Pr. Nauk. INiG*, **170**: 689–694.
- KARLSON D.A., NEDKVITNE T., LARTER S.R., BJORLYKKE K., 1993 — Hydrocarbon composition of authigenic inclusions: application to elucidation of petroleum reservoir filling history. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 3641–3659.
- KARWOWSKI Ł., DORDA J., 1986 — The mineral-forming environment of “Marmarosh Diamonds”. *Miner. Pol.*, **17**, 1: 3–16.
- KOTARBA M.D., WIĘCŁAW D., KOSAKOWSKI P., KOWALSKI A., 2005 — Potencjał węglowodorowy skał macierzystych i geneza gazu ziemnego akumulowanego w utworach miocenu zapadliska przedkarpackiego w strefie Rzeszowa. *Prz. Geol.*, **45**: 53–67.

- McLIMANS R.K. 1987 — The application of fluid inclusions to migration of oil and diagenesis in petroleum reservoirs. *Appl. Geochem.*, **2**: 585–603.
- ROEDDER E., 1984 — Reviews in Mineralogy, Fluid Inclusions. *Miner. Soc. Amer.*, **12**: 1–254.
- SAMSON I., ANDERSON A., MARSHALL D. (red.), 2003 — Fluid inclusions. *Mineralogical Association of Canada, Short Course*, **32**: 1–374.
- SHEPHARD T.J., RANKIN A.H., ALDERTON D.H.M., 1985 — A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie, New York.
- SIKORSKA M., 2000 — Provenance petrological study of the Upper Vendian and Cambrian clastic material; foreland of the Pomeranian Caledonides (northern Poland). *Geol. Quart.*, **44** 3: 237–247.

SUMMARY

Fluid inclusions – tiny portions of palaeofluids – can be trapped in the cements of sedimentary rocks, *i.e.*, in the minerals filling their pore space. Studies on fluid inclusions, including hydrocarbon inclusions, were performed in different areas in Poland (Fig. 1), mostly in the Baltic Sea region and in the Carpathians, less effectively – in the Polish Lowlands, aiming at fluid (HCFI) characteristics, microthermometric measurements and application of fluid inclusions as a geothermometer with respect to the petrologic and geochemical research (*e.g.*, Jarmolowicz-Szulc 1998, 2001a, 2011). Characteristics of fluid inclusions filled with oil and/or gas, which occur in the cements of sedimentary rocks of the age from Cambrian to Paleogene are presented. Hydrocarbon inclusions were found and analyzed in the quartz, carbonates and anhydrite cements in deposits from a number of boreholes drilled in the northern and central parts of Poland,

and in Paleogene rocks on the surface in the southeast of the country. FI studies are microscopic analyses that combine inclusion characteristics (“fluid inclusion petrography”), observations of fluorescence, and microthermometry. The inclusions studied are primary and secondary in origin. They display one or two phases, and different positions in minerals and rocks (Fig. 2). The fluorescing inclusions are filled by palaeofluids of different compositions, *i.e.*, oils or gas (Plates I, II). Homogenization temperatures of HCFI obtained in the minerals (Plate III) correspond to different intervals due to position and location, *i.e.*, they show variability with respect to geological history of the study area. When combined, the data show migration of fluids in time, formation of cement generations in different basins, the origin of quartz veins, and, in cases shown, they point to the hydrocarbon migration.

TABLICE

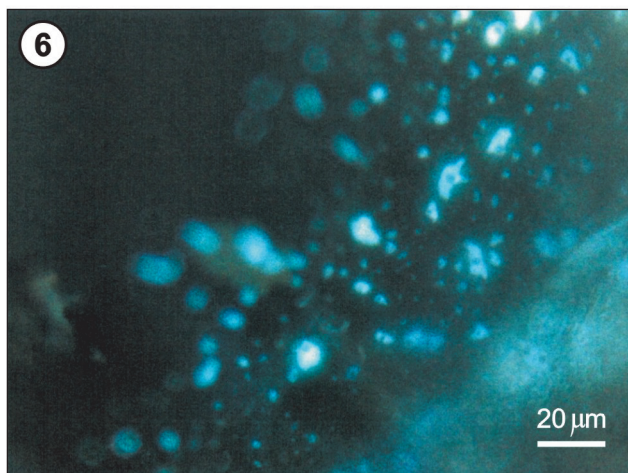
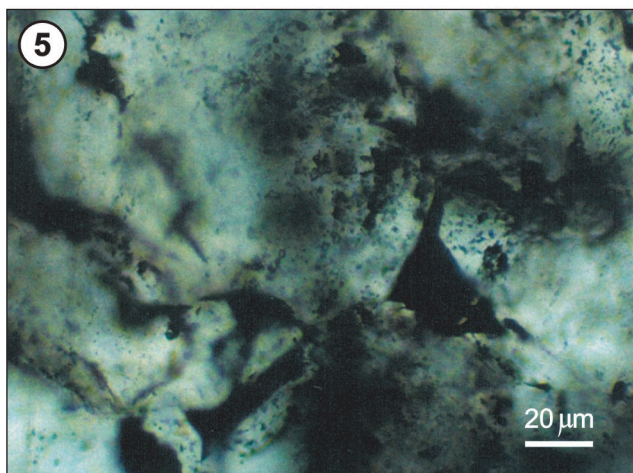
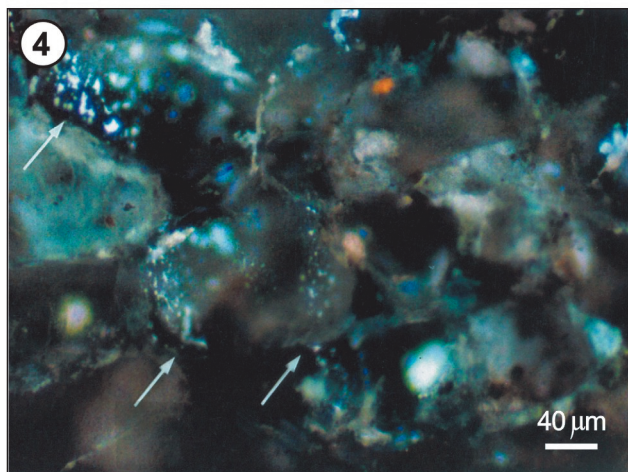
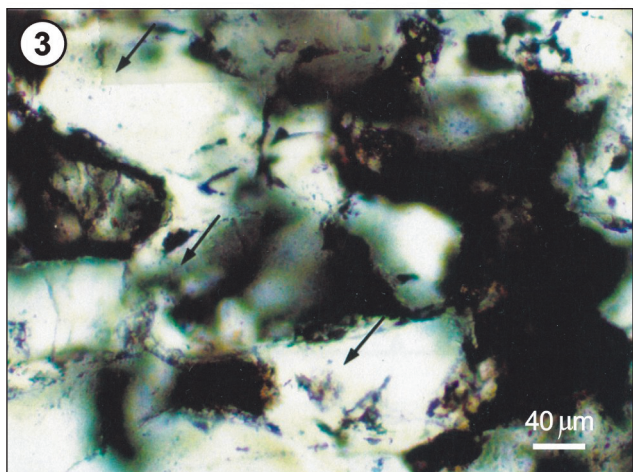
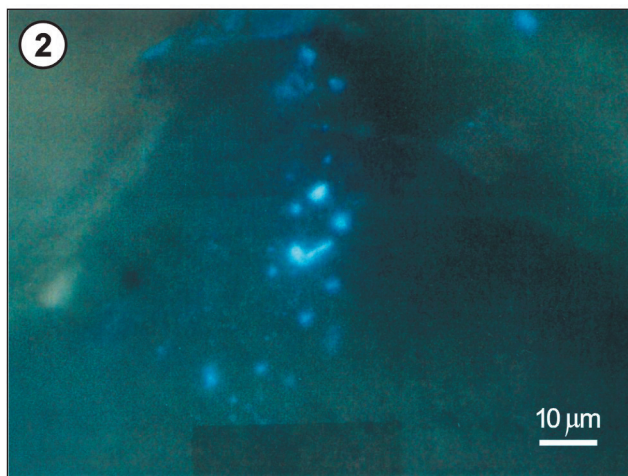
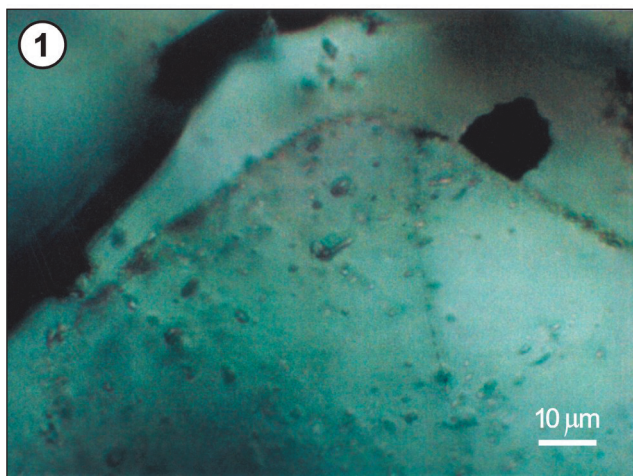
PLATES

TABLICA I

Inkluzje węglowodorowe w cemencie kwarcowym skał kambryjskich

Hydrocarbon fluid inclusions in the quartz cement of the Cambrian rocks

- Fig. 1. Inkluzje w cemencie kwarcowym (generacja III na figurze 2B) w piaskowcu środkowego kambru z obszaru Morza Bałtyckiego. Otwór wiertniczy B-3-9/95, próbka nr 8. Światło spolaryzowane, 1 nikol
- Hydrocarbon and aqueous inclusions in the quartz cement (generation III in Figure 2B) in the Middle Cambrian sandstone from the Baltic Sea. B-3-9/95 borehole, sample no 8. Polarized light, one nicol
- Fig. 2. Fluorescencja inkluzji węglowodorowych w cemencie kwarcowym. Obraz jak na figurze 1. Otwór wiertniczy B-3-9/95, próbka nr 8. Światło odbite, nadfiolet
- Fluorescence of hydrocarbon inclusions in the quartz cement. Image as in Figure 1. B-3-9/95 borehole, sample no 8. Reflected light, ultraviolet
- Fig. 3. Różne generacje inkluzji w cemencie kwarcowym (w obrębie obwódki kwarcowej oraz w wypełnieniu mikrospekania) w piaskowcu środkowego kambru z obszaru Morza Bałtyckiego (strzałki). Otwór wiertniczy B-8-1/95. Światło spolaryzowane, 1 nikol. Strzałki wskazują miejsca z inkluzjami fluidalnymi
- Different generations of inclusions in the quartz cement (in the quartz overgrowth and in late microfracture filling) in the Middle Cambrian sandstone from the Baltic Sea (arrows). B-8-1/95 borehole. Polarized light, one nicol. Arrows show places with fluid inclusions
- Fig. 4. Fluorescencja inkluzji z figury 3. Otwór wiertniczy B-8-1/95. Światło odbite, nadfiolet. Strzałki pokazują te same grupy inkluzji co na figurze 3, uwidocznione przez świecenie
- Fluorescence of hydrocarbon inclusions from Figure 3. B-8-1/95 borehole. Reflected light, ultraviolet. Arrows show the same inclusion associations as in Figure 3, well visible due to fluorescence
- Fig. 5. Inkluzje w obrębie późnego cementu kwarcowego i na granicy obwódka–kwarc detrytyczny. Otwór wiertniczy Żarnowiec IG 1, głęb. 3150,3 m. Światło spolaryzowane, 1 nikol
- Inclusions in the late quartz cement and at the boundary between the quartz rim and the detrital grain (arrows). Żarnowiec IG 1 borehole, depth 3150.3 m. Polarized light, one nicol
- Fig. 6. Fluorescencja inkluzji węglowodorowych z figury 5 w obrębie cementu kwarcowego i na granicy obwódka–kwarc detrytyczny. Otwór wiertniczy Żarnowiec IG 1, głęb. 3150,3 m. Światło odbite, nadfiolet
- Fluorescence of hydrocarbon inclusions from Figure 5 in the quartz cement and at the boundary between the quartz overgrowth and the detrital grain. Żarnowiec IG 1 borehole. Reflected light, ultraviolet

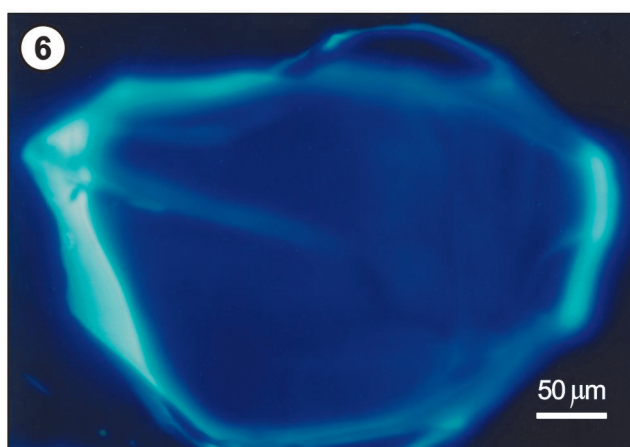
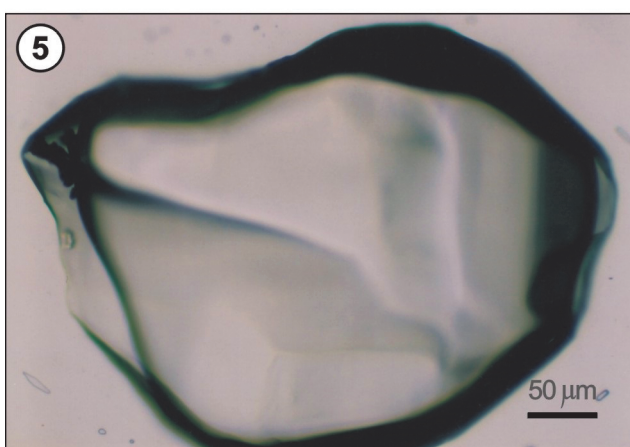
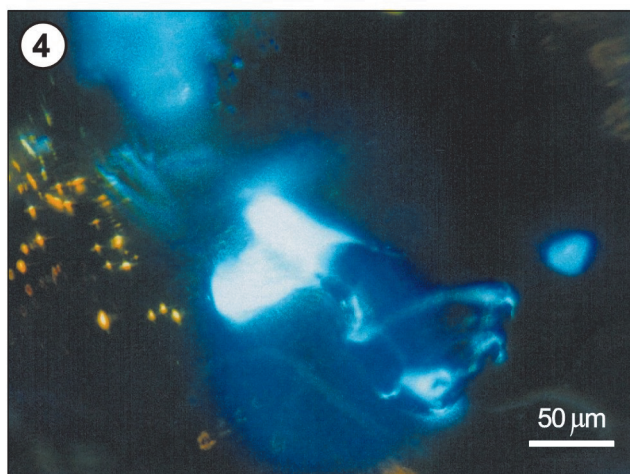
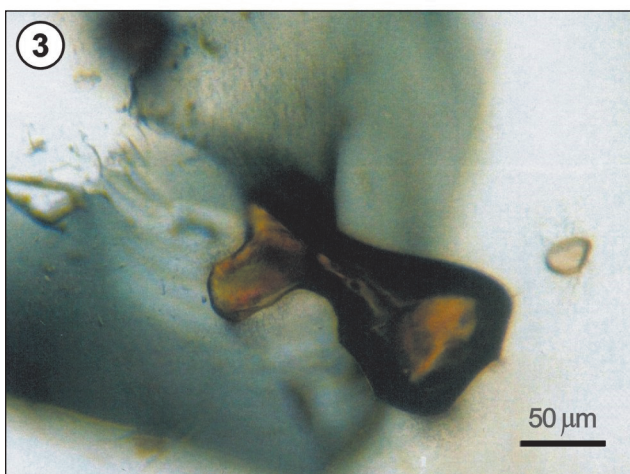
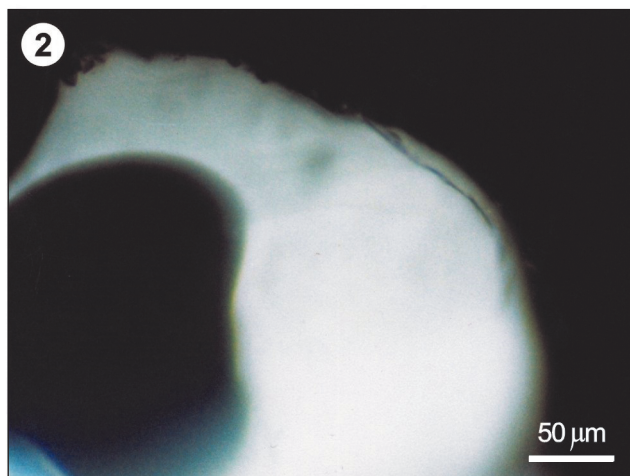
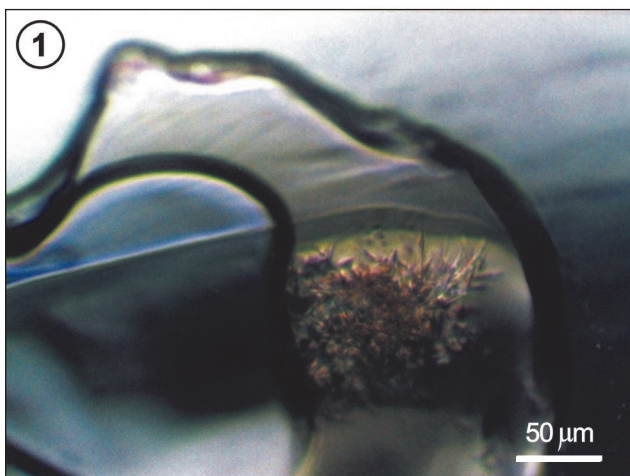


TABLICA II

Węglowodorowe inkluzje fluidalne w skałach paleogenu (Karpaty)

Hydrocarbon fluid inclusions in the Paleogene rocks (the Carpathians)

- Fig. 1. Trójfazowa inkluzja fluidalna w kwarcu typu diament marmaroski wypełniona metanem, ropą i bituminami. Rejon Jabłonek, Wołosate. Światło spolaryzowane, 1 nikol
Three-phase fluid inclusion in the Marmarosh diamond quartz filled by methane, oil and solid bitumens. Wołosate region (Poland). Polarised light, one nicol
- Fig. 2. Inkluzja fluidalna z figury 1 we fluorescencji. Rejon Jabłonek. Światło odbite, nadfiolet
Hydrocarbon inclusion from Figure 1 in fluorescence. Reflected light, ultraviolet
- Fig. 3. Różne typy inkluzji fluidalnych w kwarcu typu diament marmaroski. Olbrzymia inkluzja dwufazowa, mała inkluzja jednofazowa i grupa niewielkich wrostków dwufazowych. Rejon Stavne (Ukraina). Światło spolaryzowane, 1 nikol
Different types of fluid inclusions in the Marmarosh diamond quartz. Large two-phase inclusion, small – one-phase inclusion and a group of two-phase ones. Stavne region (Ukraine). Polarized light, one nicol
- Fig. 4. Zróżnicowana pod względem barwy fluorescencja inkluzji w kwarcu typu diament marmaroski świadcząca o zróżnicowanym składzie inkluzji. Inkluzja dwufazowa – ropa i gaz, inkluzja jednofazowa – metan, grupa małych inkluzji – inna generacja ropy. Obraz jak na figurze 3. Rejon Stavne (Ukraina). Światło odbite, nadfiolet
Differentiated fluorescence colours of inclusions from Figure 3 are the proof for different infills of the inclusions. One-phase (dull blue) inclusion is filled by methane, two-phase huge inclusion – oil and methane, small inclusions – another oil generation. Stavne region. Image as in Figure 3. Reflected light, ultraviolet
- Fig. 5. Jednofazowa inkluzja fluidalna w kwarcu typu diament marmaroski wypełniona metanem. Rejon Jabłonek (Karpaty). Światło spolaryzowane, 1 nikol
One-phase fluid inclusion in the Marmarosh diamond quartz filled by methane. Jabłonki region (the Carpathians). Polarized light, one nicol
- Fig. 6. Brak fluorescencji inkluzji z figury 5. Światło odbite, nadfiolet
No fluorescence of the inclusion from Figure 5. Reflected light, ultraviolet



TABLICA III

Proces homogenizacji w zakresie temperatur ujemnych inkluzji fluidalnej jednofazowej w temperaturze pokojowej (rejon Ustrzyki Dolnych, Karpaty)

Process of homogenization in the interval of negative temperatures of a fluid inclusion which displays one-phase at room conditions (Ustrzyki Dolne area, the Carpathians)

- Fig. 1. Inkluzja jednofazowa zamrożona do temperatury -196°C ma widoczne trzy fazy
One-phase inclusion frozen to -196°C displays three phases
- Fig. 2. Zmniejszanie się pęcherzyka, temperatura -114°C
Diminishing of one of the phases at -114°C
- Fig. 3. Homogenizacja (zanik pęcherzyka) w temperaturze -92°C świadczy o obecności metanu z niewielką ilością azotu
Homogenization (disappearance of the bubble) at -92°C points to the presence of methane with a minute admixture of nitrogen
- Fig. 4. Zmniejszanie się (zanikanie) kolejnej fazy, temperatura -56°C
Diminishing (gradual disappearance) of the second fluid phase at -56°C
- Fig. 5. Zmniejszanie się (stopniowe zanikanie) kolejnej fazy, temperatura -40°C
Diminishing (gradual disappearance) of the second fluid phase at -40°C
- Fig. 6. Zmniejszanie się (zanikanie) kolejnej fazy, temperatura $-7,5^{\circ}\text{C}$
Diminishing (gradual disappearance) of the second fluid phase at -7.5°C

Całkowite ujednoczenie faz (jednofazowość) badanej inkluzji osiągnięto w temperaturze $-4,2^{\circ}\text{C}$

Total homogenization (disappearance of the second fluid phase) has been obtained at -4.2°C

