

Skład, geneza i środowisko generowania gazu ziemnego w utworach dolomitu głównego zachodniej części obszaru przedsudeckiego

Maciej J. Kotarba*, Wioletta Więclaw*, Zofia Stecko*

Prawie wszystkie badane gazy ziemne dolomitu głównego zostały wytworzone z ropotwórczego kerogenu typu II. Utwory dolomitu głównego spełniają rolę zarówno skały macierzystej, jak i zbiornikowej. Zasadnicza część metanu i wyższych węglowodorów gazowych została wytworzona we wczesnej niskotemperaturowej fazie procesów termogenicznych. Składowa mikrobialna metanu jest największa w złożach: Jeniniec, Sulęcín (część południowa), Lubiszyn i Czeklin, a mniejsza w złożach Różańsko, Barnówko–Buszewo–Mostno, Namysłín, Ownice, Stanowice i Zielin. Dane te świadczą, że pułapki tych złóż były już uformowane i uszczelnione na wstępnym, mikrobialnym stadium przeobrażenia kopalnej substancji organicznej dolomitu głównego. Pułapki te były sukcesywnie wypełniane węglowodorami termogenicznymi, które powstawały na kolejnych wyższych etapach przeobrażenia tej samej substancji macierzystej. Tylko gaz ze złóż Chlebowo oraz Sulęcín (część północna) został wytworzony z kerogenu III typu na wysokotemperaturowym etapie procesów termogenicznych i najprawdopodobniej doptynął z utworów karbonu. Azot wchodzący w skład gazów dolomitu głównego, najprawdopodobniej w większości powstał z morskiej substancji organicznej podczas jej przeobrażenia termogenicznego.

Słowa kluczowe: geneza gazu ziemnego, skała macierzysta, kerogen, izotopy trwałe, basen cechsztyński, dolomit główny

Maciej J. Kotarba, Wioletta Więclaw & Zofia Stecko — **Composition, origin and habitat of natural gases in the Zechstein Main Dolomite strata of the western part of the Fore-Sudetic area (SW Poland).** *Prz. Geol.*, 48: 429–435.

Summary. Geochemical characteristics of organic matter and origin of natural gases accumulated in the Zechstein Main Dolomite strata of the western part of the Fore-Sudetic area have been presented in the paper. Almost all the analysed natural gases were generated from oil-prone type II kerogen. The Main Dolomite strata play the role of both a source rock and reservoir. The basic part of the methane and higher gaseous hydrocarbons were produced in the early low-temperature phase of thermogenic processes. The microbial component for methane is bigger in the Jeniniec, southern part of Sulęcín, Lubiszyn and Czeklin deposits and a smaller in the Różańsko, Barnówko–Buszewo–Mostno, Namysłín, Ownice, Stanowice and Zielin deposits. These data prove that for the deposits mentioned above the traps were already formed and sealed as early as the initial, microbial processes had taken place within the Main Dolomite strata. The traps were successively supplied with thermogenic hydrocarbons generated from the same source organic matter at a successively higher maturation stage. Only the gas from Chlebowo and the north part of the Sulęcín deposits was generated from type III kerogen at the high-temperature stage of thermogenic processes and most probably migrated from the Carboniferous strata. Probably, nitrogen occurring in the Main Dolomite gases was generated mainly during the thermogenic stage of maturity of marine organic matter.

Key words: origin of natural gases, source rock, kerogen, stable isotopes, Zechstein basin, Main Dolomite

Na obszarze przedsudeckim główną skałą zbiornikową dla złóż ropnych, ropno-gazowych i gazowych są utwory dolomitu głównego cechsztynu (np. Obuchowicz, 1962; Karnkowski, 1993). Skład gazu ziemnego występującego w obrębie tych utworów wykazuje dużą zmienność, co jest głównie wywołane przez czynniki genetyczne (np. Dąbrowska-Żurawik i in., 1993; Karnkowski, 1993; Maksimov i in., 1982; Kotarba i in., 1992; Kotarba, 1998).

W celu wstępnego wyjaśnienia powiązań i korelacji genetycznych w układzie gaz ziemny-skała macierzysta oraz określenia dalszych losów gazu ziemnego związanych z ewentualną migracją, zastosowano zestaw badań analitycznych z zakresu geochemii naftowej. Do badań geochemicznych pobrano 22 próbki potencjalnych skał macierzystych (tab. 1, 2, ryc. 1) oraz 34 próbki gazu ziemnego z akumulacji w węglanowych utworach dolomitu głównego (tab. 3, ryc. 1). Gaz ten pochodził zarówno ze złóż gazowych, jak i ropnych. Fizykochemiczne typy akumulacji (tab. 3) wydzielono na podstawie kryteriów McCaina (1990): gaz bezgazolinowy (*dry gas*, G.B.) — Sulęcín-21; gaz kondensatowy (*retrograde gas*, G.K.) — Chlebowo-10, Cychry-2, -4, Czeklin-1; gaz towarzyszący lekkiej ropie (*volatile oil*, L.R.) — Barnówko-1, -3, -4, Chartów-6, Górzycza-1, -3, Mostno-1, -2, -4,

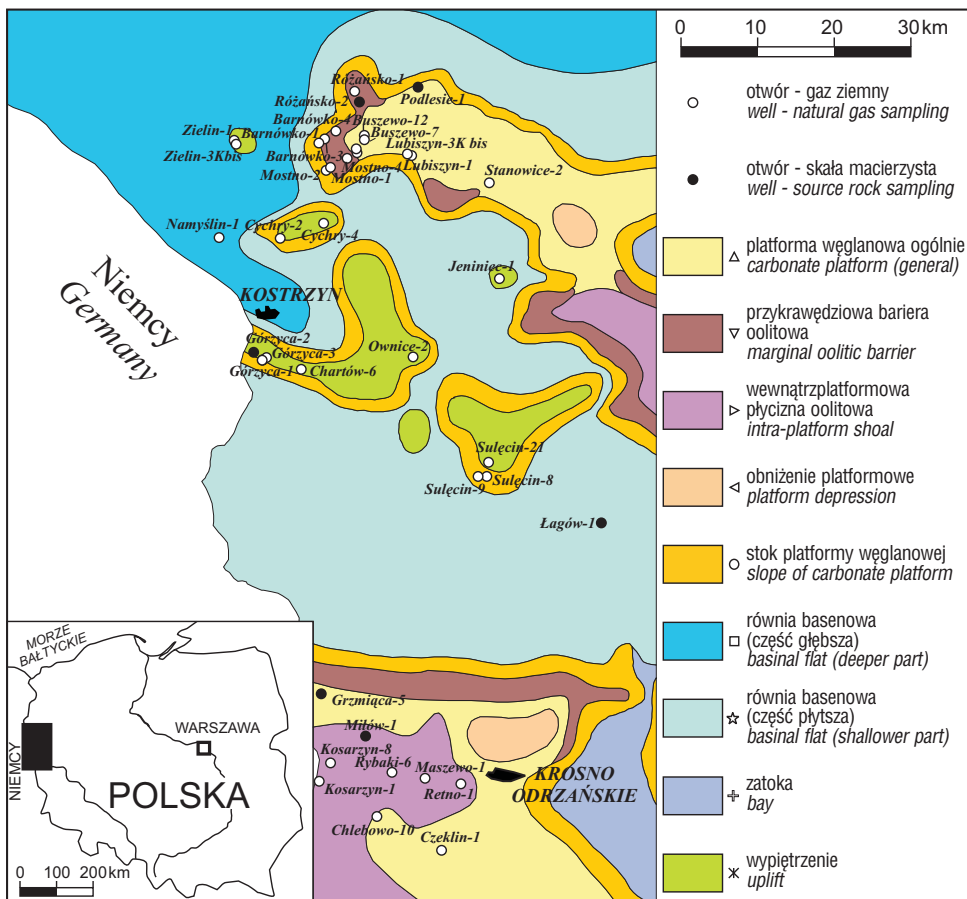
Namysłín-1, Różańsko-1; gaz towarzyszący typowej ropie (*black oil*, T.R.) — Buszewo-1, -3, -7, -12, Jeniniec-1, Kosarzyn-1, -8, Lubiszyn-1, -3K bis, Maszewo-1, Retno-1, Rybaki-6, Sulęcín-8, -9, Zielin-1, -3K bis. W przypadku dwóch próbek gazu z przypliwów nieprzemysłowych (Ownice-1 i Stanowice-2) nie udało się ustalić fizykochemicznego typu akumulacji.

Metodyka badań analitycznych

Analizę pirolityczną wykonano za pomocą aparatu Rock Eval II. Podstawy metodyczne tej analizy przedstawiono w pracach Kotarba & Szafran (1985) i Wilczek & Merta (1992). Ekstrakcję bituminów ze skały prowadzono w aparacie Soxhleta używając jako czynnik ekstrahujący mieszaninę CH_2Cl_2 - CH_3OH (93:7 obj.). Asfalteny wydzielono z bituminów przez wytrącanie w heksanie; otrzymane malteny rozdzielono na frakcje węglowodorów nasyconych, węglowodorów aromatycznych i żywic na kolumnie chromatograficznej (20 x 0,6 cm, wypełnienie silikażel-tlenek glinu 1:2 obj.) stosując jako eluenty odpowiednio heksan, benzen i mieszaninę benzen-metanol (1:1 obj.).

Próbki gazu ziemnego pobrano bezpośrednio z odwrotu do wysokociśnieniowych butli stalowych, a w przypadku gazów towarzyszących ropie naftowej do szklanych pojemników, stosując jako ciecz wyporową nasycony roztwór NaCl. Analizę składu cząsteczkowego wykonano na chromatografach gazowych Hewlett Packard 5890 Seria II,

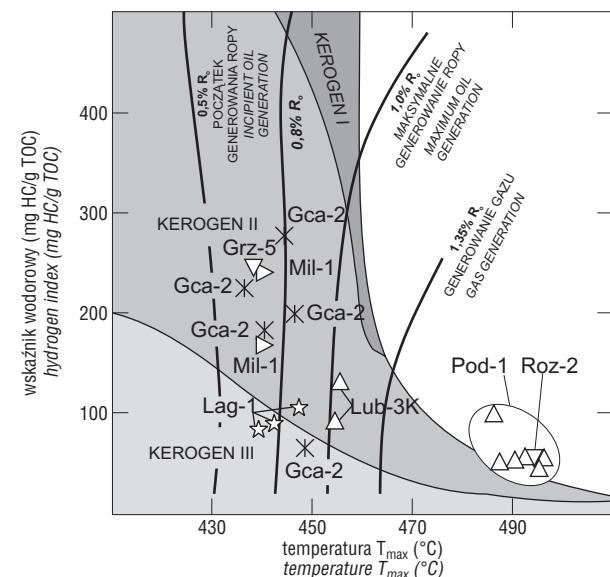
*Zakład Surowców Energetycznych, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; kotarba@uci.agh.edu.pl



Chrom 5 i Chrom 41 wyposażonych w detektory FID i TCD oraz odpowiedni zestaw kolumn. W celu oznaczenia składu trwałych izotopów metan, etan i propan wydzielono z gazu chromatograficznie, a następnie spalono w temperaturze 800°C nad tlenkiem miedzi. Powstały ditlenek węgla oddzielono kriogenicznie od pozostałych produktów spalania (Kotarba & Solarski, 1985; Kotarba i in., 1994). Preparatykę bituminów i ich poszczególne frakcje do pomiarów składu trwałych izotopów węgla przeprowadzono metodą ampułkową wg Sofera (1980). Analizę trwałych izotopów węgla wykonano na spektrometrze masowym Finnigan Delta lub MI-1201 i podano w konotacji δ względem wzorca PDB. Błąd oznaczenia $\delta^{13}\text{C}$ wynosi $\pm 0,2\%$. Wodę powstałą ze spalania metanu zredukowano do gazowego wodoru na metalicznym cynku. Pomiar składu trwałych izotopów wodoru w metanie wykonano na spektrometrze masowym Finnigan Delta i podano w konotacji δ

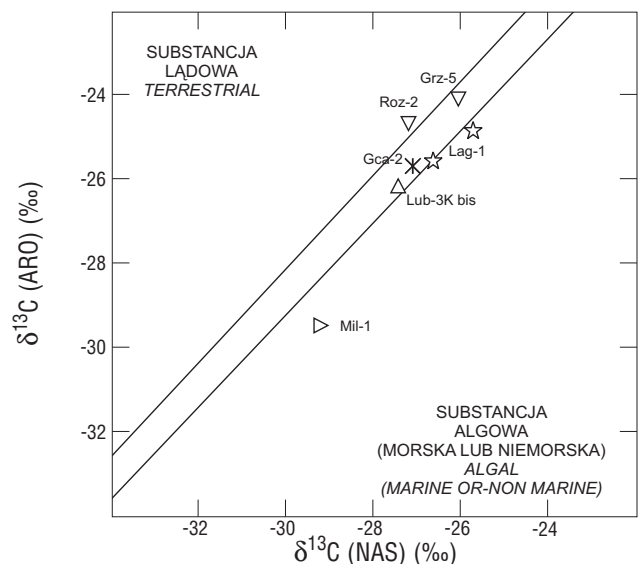
Ryc. 1. Poglądowa mapa z lokalizacją otworów w których pobrano próbki gazu i skały z utworów dolomitu głównego zachodniej części obszaru przedsudeckiego. Zasięg stref paleogeograficznych wg Wagner i in (2000)

Fig. 1. Sketch-map showing location of gas and rock sampled wells from Zechstein Main Dolomite reservoir in the western part of Fore-sudetic area. Range of paleogeographical zones after Wagner et al. (2000)



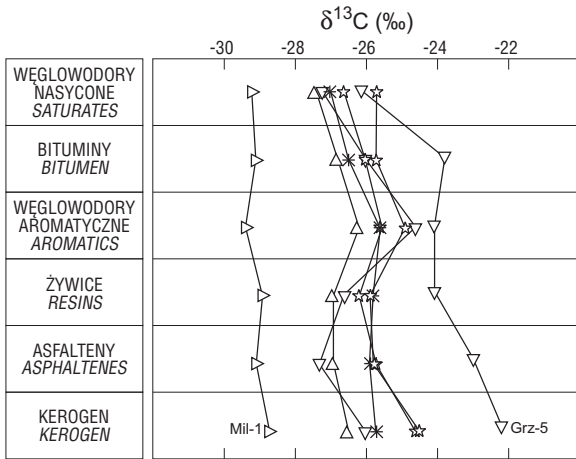
Ryc. 2. Charakterystyka genetyczna kerogenu i jego stopień przeobrażenia w utworach dolomitu głównego na podstawie korelacji między wskaźnikiem wodorowym HI i temperaturą T_{max} (metoda Rock Eval). Kod otworów jak w tab. 1

Fig. 2. Maturity and genetic characteristics of kerogen from the Zechstein Main Dolomite strata based on hydrogen index HI and temperature T_{max} (Rock Eval method). Well key as in tab. 1



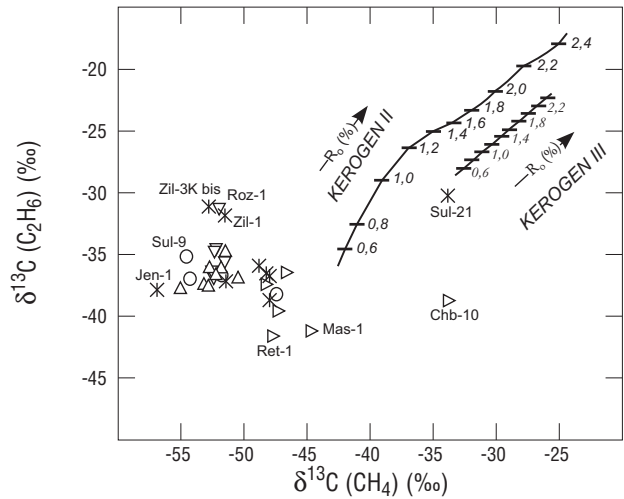
Ryc. 3. Charakterystyka genetyczna bituminów na podstawie korelacji składu trwałych izotopów węgla w węglowodorach aromatycznych i węglowodorach nasyconych. Klasyfikacja genetyczna wg Sofera (1984). Numeracja próbek jak w tab. 2

Fig. 3. Genetic characterization of bitumens in terms of $\delta^{13}\text{C}$ (saturated hydrocarbons) and $\delta^{13}\text{C}$ (aromatic hydrocarbons) according to the categories of Sofer (1984). Well key as in tab. 2



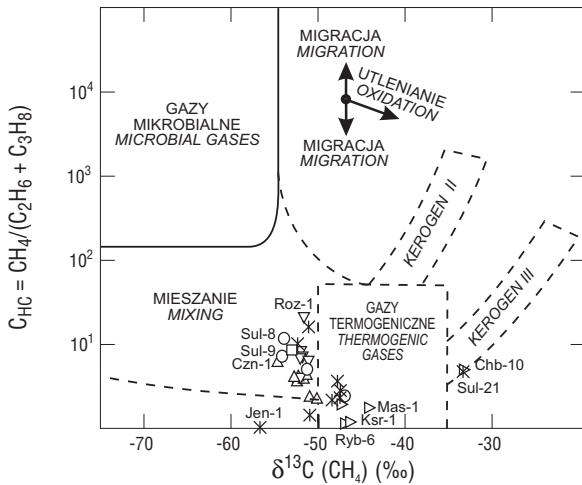
Ryc. 4. Skład trwałych izotopów węgla w ropie naftowej i jej poszczególnych frakcjach. Kod otworów jak w tab. 2

Fig. 4. Stable carbon isotope composition of bitumens and their individual fractions. Sample key as in table 2.



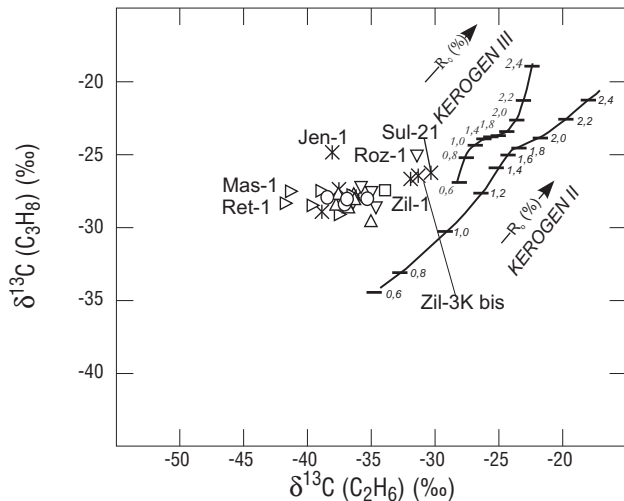
Ryc. 7. Charakterystyka genetyczna gazów przy użyciu korelacji $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) - \delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$. Przebieg krzywych przeobrażenia w skali refleksyjności wityrnytu wg Berner'a i Faber (1997). Kod otworów jak w tab. 3

Fig. 7. Genetic characterization of gases using $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ versus $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$. Positions of the vitrinite reflectance curves after Berner i Faber (1997). Well key as in tab. 3



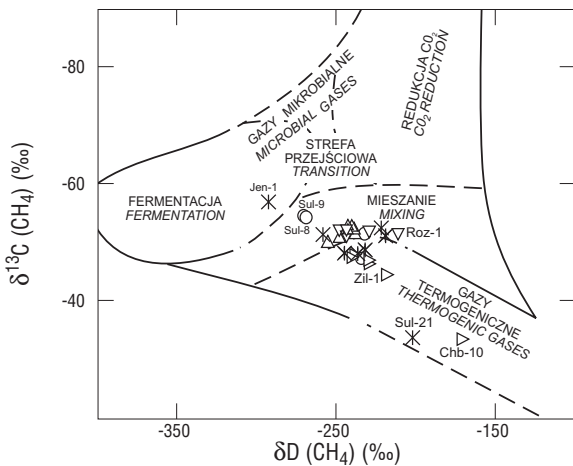
Ryc. 5. Charakterystyka genetyczna gazów przy użyciu korelacji $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) - C_{\text{HC}}$. Klasyfikacja genetyczna wg Whiticara (1994). Kod otwórtów jak w tab. 3

Fig. 5. Genetic characterization of gases using $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ versus C_{HC} . Compositional fields after Whiticar (1994). Well key as in tab. 3



Ryc. 8. Charakterystyka genetyczna gazów przy użyciu korelacji $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) - \delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$. Przebieg krzywej przeobrażenia dla kerogenu typu II w skali refleksyjności wityrnytu wg Bernera i Fabera (1997). Kod otwórtów jak w tab. 3

Fig. 8. Genetic characterization of gases using $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$ versus $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$. Position of the vitrinite reflectance curve for type II kerogen after Berner and Faber (1997). Well key as in tab. 3



Ryc. 6. Charakterystyka genetyczna gazów przy użyciu korelacji $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) - \delta\text{D}(\text{CH}_4)$. Klasyfikacja genetyczna wg Whiticara (1994). Kod otwórtów jak w tab. 3

Fig. 6. Genetic characterization of gases using $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ versus $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$. Compositional fields after Whiticar (1994). Well key as in tab. 3

względem wzorca SMOW. Błąd oznaczenia δD wynosi $\pm 3\%$.

Wyniki i dyskusja

Skala macierzysta. Wykonano geochemiczne badania pirolityczne i izotopowe dla 22 próbek rdzeniowych z 7 otwórtów (tab. 1 i 2). Wyniki tych analiz wykazały, że w profilu węglanowych utworów dolomitu głównego występują zmienne ilości rozproszonej substancji organicznej. Zawartość całkowitego węgla organicznego (TOC) waha się od 0,15 do 6,25 % wag., średnia 1,30 % wag. Badana substancja organiczna ma charakter algowy — ropotwórca (kerogen typu II), niekiedy z domieszką gazotwórcze-

Tab. 1. Wyniki analizy pirolitycznej Rock Eval

Otwór	Kod otworu	Głębokość (m)	TOC (% wag.)	T _{max} (°C)	S ₁	S ₂	S ₃	PI	S ₂ /S ₃	HI	OI
Górzycza-2	Gca-2	2743,5	0,23	436	0,85	0,52	0,27	0,62	1,93	226	117
		2748,0	0,53	n.w.	4,11	1,40	0,24	0,75	5,83	264	45
		2751,3	0,40	440	0,79	0,73	0,32	0,52	2,28	183	80
		2759,2	3,71	445	2,35	10,26	0,10	0,19	102,60	277	3
		2760,2	0,87	446	1,68	1,73	0,25	0,49	6,92	199	29
		2791,8	0,91	448	0,29	0,61	0,17	0,32	3,59	67	19
Grzmiąca-5	Grz-5	1995,7	0,15	438	0,12	0,37	0,55	0,24	0,67	247	367
Lubiszyn-3K	Lub-3K	3198,0	0,68	454	0,32	0,63	0,31	0,34	2,03	92	45
		3205,7	0,66	455	0,65	0,87	0,24	0,43	3,62	131	36
Łągów-1	Lag-1	2951,0	0,39	447	0,26	0,41	0,07	0,39	5,86	105	17
		2954,4	0,17							90	
		2956,0	0,31	442	0,26	0,28	0,02	0,48	14,00	84	6
		2956,8	0,19	439	0,21	0,16	0,02	0,58	8,00	169	10
Miłów-1	Mil-1	2012,6	0,84	440	0,43	1,42	0,36	0,23	3,94	239	43
		2026,0	1,52	440	0,83	3,64	0,31	0,19	11,74	52	20
Podlesie-1	Pod-1	3302,2	2,17	487	0,80	1,15	0,37	0,41	3,10	47	17
		3303,4	1,92	495	0,86	0,91	0,25	0,49	3,64	57	13
		3305,4	2,08	492	0,87	1,19	0,17	0,42	7,00	57	8
		3307,0	1,24	496	2,49	0,69	0,20	0,78	3,45	56	16
		3308,3	1,14	490	0,61	0,63	0,27	0,49	2,33	55	24
Różańsko-2	Roz-2	3310,6	6,25	486	2,55	6,24	0,64	0,29	9,75	100	10
		3210,1	2,36	494	0,53	1,33	0,14	0,28	9,50	56	5

TOC — całkowita zawartość węgla organicznego; T_{max} — temperatura, przy której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów; S₁ — zawartość wolnych węglowodorów [mg HC/g skały]; S₂ — szcztakowy potencjał genetyczny [mg HC/g skały]; S₃ — zawartość CO₂ [mg CO₂/g skały]; PI — wskaźnik generowania = S₁/(S₁+S₂); HI — wskaźnik wodorowy [mg HC/g TOC]; OI — wskaźnik tlenowy [mg CO₂/g TOC]

go kerogenu typu III (ryc. 2 i 3). Korelacja składu trwałych izotopów węgla w asfaltenach i kerogenie (ryc. 4) świadczy, że wszystkie bituminy są zawsze syngenetyczne z kerogenem. Temperatura T_{max} waha od 436 do 496°C (tab. 1, ryc. 2), co wskazuje, że substancja ta jest dojrzała, o zróżnicowanym stopniu przeobrażenia termogenicznego, który wzrasta z południa ku północy od początkowej fazy niskotemperaturowej („okno ropne”) (Górzycza-2, Grzmiąca-5, Łągów-1, Miłów-1, Podlesie-1), przez końcową fazę niskotemperaturową (Lubiszyn-3K), aż do fazy wysokotemperaturowej („okno gazowe”) (Różańsko-2 i Podlesie-1) (tab. 1, ryc. 1 i 2).

Gaz ziemny. Wartości wskaźników cząsteczkowych, stosunków izotopowych oraz koncentracji azotu i helu wahają się w następujących przedziałach (tab. 1): wskaźnik węglowodorowy C_{HC} od 0,6 do 21,1, wskaźnik i-C₄/n-C₄ od 0,36 do 1,37, wskaźnik CDMI od 0,0 do 8,2%, koncentracja azotu od 3,3 do 97,6 %, koncentracja helu od 0,0 do 0,12 %, δ¹³C(CH₄) od -56,8 do -33,7‰, δD(CH₄) od -292 do -171 ‰, δ¹³C(C₂H₆) od -41,6 do -30,2‰, δ¹³C(C₃H₈) od -29,7 do -25,0‰, δ¹³C(CO₂) od -12,8 do +2,0‰, δ¹⁵N(N₂) od 7,6 do 15,9 ‰. Wyniki analiz składu cząsteczkowego i izotopowego gazu ziemnego z wybranych złóż ropno-gazowych i gazowych znajdujących się w pułapkach dolomitu głównego przedstawiono w tab. 3 oraz na ryc. 5 do 11.

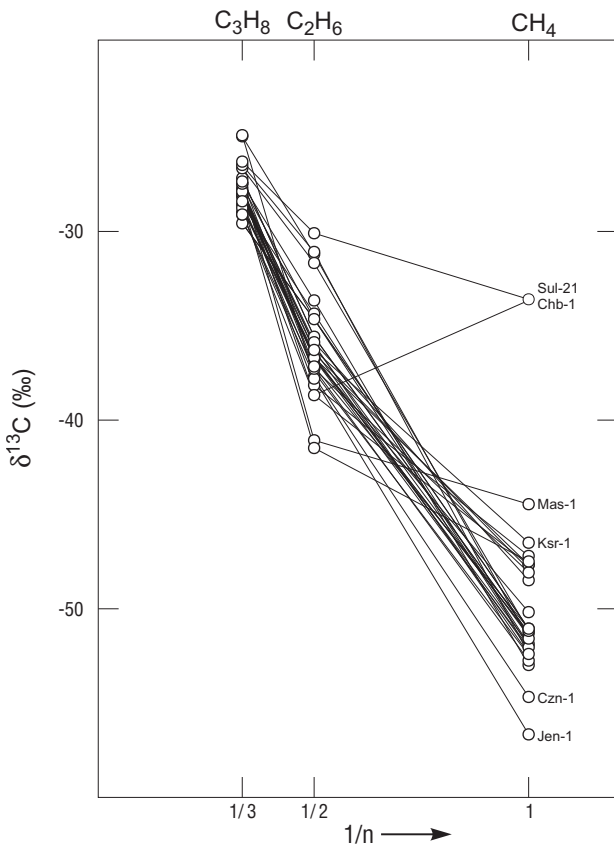
Wartości wskaźników geochemicznych wskazują, że prawie wszystkie badane gazy ziemne są genetycznie związane z ropą naftową (ryc. 5-9) i zostały wytworzone

z ropotwórczego kerogenu typu II (ryc. 7, 8). Odmianą charakterystykę geochemiczną (ryc. 5-9 i 11) wykazuje jedynie gaz ziemny z akumulacji w północnej części złoża Sulęcina (Sulęcina-21) i Chlebowo (Chlebowo-10), którego geneza zostanie omówiona oddzielnie. Zasadniczą część etanu i propanu powstała we wczesnej fazie niskotemperaturowych procesów termogenicznych (ryc. 7, 8). Większa część metanu wytworzyła się również w tej fazie procesu termogenicznego, przy czym badania składu trwałych izotopów węgla i wodoru w metanie (ryc. 5, 6) wykazały, że pewna część tego składnika gazowego została wygenerowana już na etapie przeobrażeń mikrobialnych. Składowa mikrobialna metanu jest największa w złożach: Jeniniec, Sulęcina (część południowa), Lubiszyn i Czeklin, a mniejsza w złożach Różańsko, Barnówko-Buszewo-Mostno, Namyślin, Ownice, Stanowice i Zielin. Świadczy to o wczesnym uformowaniu się w obrębie utworów dolomitu głównego pułapek złożowych uszczelnionych od góry anhydrytem podstawowym, które już na etapie generowania metanu mikrobiального mogły go zatrzymać. Do tych pułapek dopływał niskotemperaturowy gaz termogeniczny razem z ropą naftową, które wytworzyły się później, gdy skała macierzysta znalazła się na wyższym etapie przeobrażenia. Gaz ziemny w pozostałych akumulacjach Chartów, Cychry, Górzycza, Kosarzyn, Maszewo, Retno i Rybaki zawiera wyłącznie składową termogeniczną, co wskazuje, że w stadium wytwarzania metanu mikrobiального pułapki tych akumulacji nie były

Tab. 2. Wyniki analizy składu trwałych izotopów węgla w biuminach, ich poszczególnych frakcjach i kerogenie

Odwiert	Kod otworu	Głębokość (m)	Skład grupowy (% wag.)				Trwale izotopy $\delta^{13}\text{C}$ (‰)					
			nas.	aro.	żyw.	asf.	nas.	bit.	aro.	żyw.	asf.	ker.
Górzycza-2	Gca-2	2759,2	46	16	23	15	-27,0	-26,5	-25,6	-25,8	-25,9	-25,7
Grzmiąca-5	Grz-5	1995,7	19	19	14	48	-26,1	-23,8	-24,1	-24,1	-23,0	-22,2
Lubiszyn-3K	Lub-3K	3205,7	54	21	17	8	-27,4	-26,8	-26,2	-26,9	-26,9	-26,5
Łągów-1	Lag-1	2951,0	29	15	12	44	-26,6	-26,0	-25,6	-26,2	-25,8	-24,6
Miłów-1	Mil-1	2026,0	11	27	17	45	-29,2	-29,1	-29,4	-28,9	-29,1	-28,7
Różańsko-2	Roz-2	3210,1	33	41	16	10	-27,2	-26,0	-24,6	-26,6	-27,3	-26,0

nas. — węglowodory nasycone; aro. — węglowodory aromatyczne; żyw. — żywice; asf. — asfalteny; bit. — bituminy; ker. — kerogen



Ryc. 9. Skład trwałych izotopów węgla w metanie, etanie i propanie. Kod odwiertów jak w tab. 3

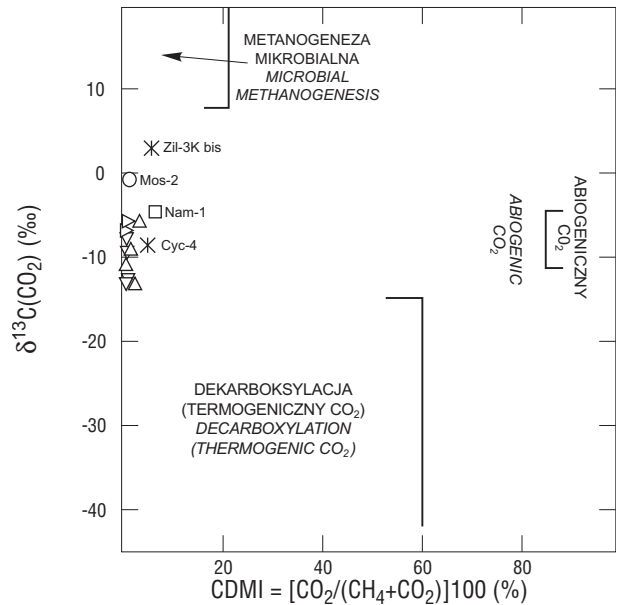
Fig. 9. Stable carbon isotope composition in methane, ethane and propane. Well key as in tab. 3

jeszcze uformowane. Najbardziej przeobrażona była substancja organiczna, z której wytworzył się gaz termogeniczny akumulowany w złożach Zielin i Różańsko (ryc. 7, 8). Na tym etapie badań nie można jeszcze dokładnie określić stopnia przeobrażenia substancji organicznej etapu ter-

Ryc. 11. Korelacja składu trwałych izotopów azotu w gazowym azocie i jego stężenia w składzie gazu ziemnego. Pola genetyczne gazu z utworów cechsztynu oraz czerwonego spągowca i karbonu zmodyfikowano według Gerlinga i in. (1997) i Kotarby (1998). Kod odwiertów jak w tab. 3

Fig. 11. Correlation of stable nitrogen isotope composition of gaseous nitrogen and its concentration in natural gases. Genetic fields for natural gases from Zechstein and Rotliegend and Carboniferous strata modified from Gerling et al. (1997) and Kotarba (1998)

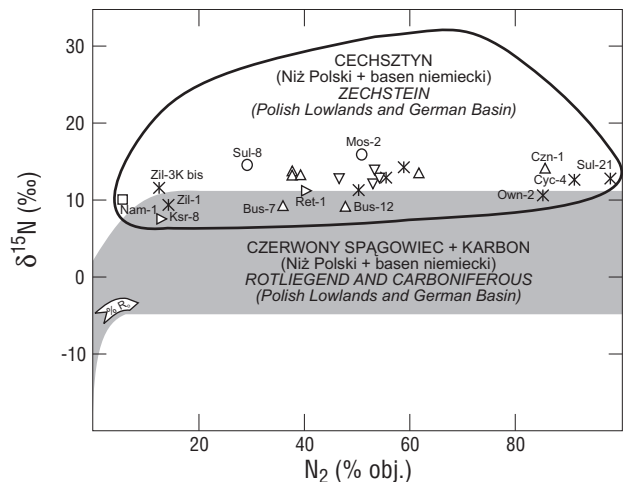
→



Ryc. 10. Charakterystyka genetyczna gazów przy użyciu korelacji $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ — CDMI. Klasyfikacja genetyczna zmodyfikowana wg Jendena i in. (1993). Kod odwiertów jak w tab. 3

Fig. 10. Genetic characterization of gases using $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ versus CDMI. Compositional fields modified after Jenden et al. (1993). Well key as in tab. 3

mogenicznego, który zmienia się od 0,6 do 1,2% w skali refleksyjności wityryny (ryc. 7, 8). Będzie to możliwe dopiero po wykonaniu badań składu trwałych izotopów węgla macierzystego kerogenu. Położenie krzywych na ryc. 7 i 8 wstępnie ustalono na podstawie średniej wartości



Tab. 3. Wyniki analizy składu trwałych izotopów węgla, wodoru i azotu oraz wartości wskaźników geochemicznych gazów akumulowanych w utworach dolomitu głównego

Otwór	Kod otworu	Typ akumulacji	Interwał złożowy	Stężenie (% obj.)		Wskaźniki			$\delta^{13}\text{C}$ (CH ₄) (‰)	δD (CH ₄) (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (C ₂ H ₆) (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (C ₃ H ₈) (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (N ₂) (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (CO ₂) (‰)
				N ₂	He	C _{HC}	CDMI	i-C ₄ /n-C ₄						
Barnówko-1*	Bar-1	L.R.	3051,0-3095,9	52,2	0,010	6,6	1,0	0,63	-52,0	-230	-34,5	-28,7	n.a.	n.a.
Barnówko-3	Bar-3	L.R.	3041,5-3095,7	53,2	0,019	6,6	1,7	0,60	-52,3	-242	-36,4	-28,4	14,0	-12,3
Barnówko-4	Bar-4	L.R.	3093,0-3098,8	54,1	0,015	8,1	1,3	0,46	-52,1	-248	-34,8	-27,7	13,0	-9,2
Buszewo-1	Bus-1	T.R.	3106,0-3145,0	39,2	0,009	4,0	3,5	0,49	-52,5	-240	-36,1	-28,2	13,3	-6,0
Buszewo-3	Bus-3	T.R.	3091,0-3094,2	37,6	0,012	3,6	2,0	0,52	-52,6	-242	-37,6	-28,6	13,7	-9,0
Buszewo-7	Bus-7	T.R.	3117,0-3150,0	35,8	0,013	3,9	2,8	0,55	-52,0	-239	-36,7	-28,8	9,3	-12,8
Buszewo-12	Bus-12	T.R.	3116,5-3137,0	47,8	0,015	4,2	1,2	0,49	-51,6	-238	-36,2	-27,9	9,2	-10,0
Chartów-6*	Cha-6	L.R.	2745,5-2763,0	50,2	n.a.	2,1	0,6	0,45	-48,6	-231	-36,0	-28,0	11,2	n.a.
Chlebowo-10	Chb-10	G.K.	1720,5-1730,5	74,3	0,090	5,0	0,4	0,41	-33,8	-171	-38,8	-27,7	n.a.	n.a.
Cychry-2*	Cyc-2	G.K.	2994,0-3004,8	91,1	n.a.	2,3	3,3	0,42	-47,3	-234	-38,3	-28,1	n.a.	n.a.
Cychry-4	Cyc-4	G.K.	2959,2-2992,0	90,9	0,008	2,7	5,1	0,36	-47,8	-236	-38,8	-29,1	12,7	-8,6
Czeklin-1*	Czn-1	G.K.	1390,0-1411,0	85,5	n.a.	6,1	1,7	-	-54,8	n.a.	-37,8	-29,2	14,2	n.a.
Górzycza-1*	Gca-1	L.R.	2704,7-2740,5	58,8	0,020	3,5	0,5	0,52	-48,0	-244	-36,6	-28,8	14,2	n.a.
Górzycza-3*	Gca-3	L.R.	2720,5-2738,8	55,5	n.a.	2,2	0,5	0,42	-47,8	-238	-36,8	-28,9	12,8	n.a.
Jeniniec-1*	Jen-1	T.R.	2921,0-2925,0	3,3	0,048	1,0	0,1	0,58	-56,8	-292	-37,9	-25,0	n.a.	n.a.
Kosarzyn-1*	Ksr-1	T.R.	1753,5-1788,0	23,6	0,020	1,2	0,7	0,46	-46,6	-230	-36,4	-28,0	n.a.	n.a.
Kosarzyn-8	Ksr-8	T.R.	1810,7-1817,5	12,9	0,025	0,6	1,3	0,45	-48,2	-238	-37,4	-29,2	7,6	-6,0
Lubiszyn-1*	Lub-1	T.R.	3109,5-3133,0	39,6	0,080	2,2	0,0	0,42	-50,3	-255	-36,9	-28,2	n.a.	n.a.
Lubiszyn-3K bis	Lub-3K bis	T.R.	3203,0-3216,0	37,6	0,030	2,3	3,8	0,47	-51,2	-248	-34,8	-29,7	13,3	n.a.
Maszewo-1*	Mas-1	T.R.	1657,0-1666,0	34,8	0,069	1,7	0,2	0,43	-44,6	-219	-41,2	-27,6	n.a.	n.a.
Mostno-1*	Mos-1	L.R.	3034,0-3093,5	52,8	0,120	6,2	0,7	0,58	-51,4	-244	-35,7	-27,3	12,4	n.a.
Mostno-2	Mos-2	L.R.	3032,5-3047,5	50,7	śl.	4,8	1,7	0,62	-51,5	-232	-36,8	-28,1	15,9	-1,4
Mostno-4	Mos-4	L.R.	3076,0-3094,4	46,6	0,013	4,0	1,2	0,52	-52,2	-243	-36,9	-28,3	13,0	-12,7
Namyślin-1	Nam-1	L.R.	3140,0-3143,0	5,7	0,020	8,3	6,5	0,49	-53,1	-228	-33,8	-27,6	10,0	-5,0
Ownice-2*	Own-2	b.d.	2737,0-2782,5	85,0	n.a.	1,4	0,4	0,48	-51,2	-258	-37,3	-27,5	10,5	n.a.
Retno-1	Ret-1	T.R.	1700,0-1730,0	40,0	0,112	1,9	0,8	0,57	-47,6	-240	-41,6	-28,5	11,4	-6,8
Różańsko-1*	Roz-1	L.R.	3200,4-3218,5	31,3	0,015	21,1	1,3	0,82	-51,7	-211	-31,3	-25,1	n.a.	-7,8
Rybaki-6*	Ryb-6	T.R.	1708,5-1668,0	15,9	0,025	1,1	0,1	0,64	-47,2	-230	-39,6	-28,6	n.a.	n.a.
Stanowice-2	Stn-2	b.d.	3129,0-3140,0	61,6	0,018	4,0	1,1	0,53	-52,9	-242	-37,4	-27,8	13,6	-10,6
Sulęcín-21*	Sul-21	G.B.	2911,5-2926,0	97,6	n.a.	4,6	2,2	0,60	-33,7	-201	-30,2	-26,4	12,9	n.a.
Sulęcín-8*	Sul-8	T.R.	2911,5-2926,0	28,9	n.a.	11,2	0,0	1,37	-54,1	-269	-36,9	-28,5	14,5	n.a.
Sulęcín-9*	Sul-9	T.R.	2659,5-2730,0	27,2	n.a.	7,0	0,0	0,55	-54,3	-270	-35,3	-28,1	n.a.	n.a.
Zielin-1	Zil-1	T.R.	3214,3-3227,1	14,4	0,040	15,3	8,2	0,58	-51,3	-219	-31,8	-26,8	9,4	n.a.
Zielin-3K bis	Zil-3K bis	T.R.	3214,3-3228,0	12,7	0,028	9,8	5,8	0,64	-52,5	-221	-31,2	-26,6	11,5	2,0

$C_{HC} = \text{CH}_4 / (\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$; $\text{CDMI} = [\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \text{CH}_4)] * 100$ (%); T.R. — typowa ropa; L.R. — lekka ropa; G.K. — gaz kondensatowy; G.B. — gaz bezgazoliny; b.d. — brak danych; n.a. — nie analizowano; śl. — ślad; * — oznaczenie stężenia azotu i helu wykonano w laboratoriach przemysłu naftowego

$\delta^{13}\text{C}$ kerogenu z utworów dolomitu głównego na obszarze badań (tab. 2).

Ditlenek węgla znajduje się w niewielkich ilościach w składzie badanych gazów. Brak go jedynie w składzie gazu z Lubiszyn-1 oraz Sulęcín-8 i Sulęcín-9. Wartość wskaźnika CDMI waha się od 0,0 do 8,2% (tab. 3). Genetycznie, jest on mieszaniną składowej mikrobialnej i termogenicznej, przy czym ta pierwsza w największej ilości jest obecna w gazie z odwiertów Zielin-3K bis i Mostno-2 (ryc. 10).

Wskaźniki cząsteczkowe i stosunki izotopowe badanych gazów nie wykazują żadnej zależności od strefowości paleogeograficznej skały zbiornikowej (ryc. 5–8), co może świadczyć, że większość badanych gazów jest epigenetyczna i przymigrowała do istniejących miejsc akumulacji.

Wartości wskaźników i parametrów geochemicznych i izotopowych (tab. 3; ryc. 2–10) wskazują, że gaz ziemny akumulowany w utworach dolomitu głównego pobrany z odwiertów Chlebowo-10 i Sulęcín-21 wytworzył się na wysokotemperaturowym etapie procesów termogenicznych z kerogenu III typu. Nie jest on więc związany genetycznie z utworami dolomitu głównego, ale

najprawdopodobniej przymigrował do nich z utworów karbońskich, gdyż podobnymi wartościami wskaźników i parametrów geochemicznych charakteryzują się gazy akumulowane w kompleksie karbon-czerwony spągowiec-wapień cechsztyński (Kotarba, 1998; Kotarba i in., 1993). Odmierna charakterystyka genetyczna gazu ziemnego z odwiertów Sulęcín-8 i -9, który jest genetycznie związany z ropą naftową i pochodzi z kerogenu II typu, od gazu z odwiertu Sulęcín-21, świadczy o tym, że na polu Sulęcín istnieją dwie niezależne akumulacje, najprawdopodobniej oddzielone od siebie tektonicznie.

Gaz ziemny akumulowany w utworach dolomitu głównego zawiera azot od 3,3% (Jeniniec-1) do 97,6% (Sulęcín-21) (tab. 3, ryc. 11). Geneza azotu w gazie ziemnym jest związana z uwolnieniem go w procesach przeobrażenia substancji organicznej, wgłębnymi procesami abiogenicznymi (juwenilnymi) lub pozostałością praatmosfery w środowisku sedymentacji (Gerling i in., 1997; Jenden i in., 1988; Kroos i in., 1993; Müller i in., 1973). Na ryc. 11 przedstawiono korelację składu trwałych izotopów azotu w gazowym azocie z jego stężeniem w składzie

badanych gazów na tle danych dla gazów z utworów cechsztynu oraz czerwonego spągowca i karbonu z polskiej i niemieckiej części basenu permjskiego (Gerling i in., 1997; Kotarba, 1998). Izotopowo cięższy azot z utworów dolomitu głównego, którego $\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2)$ waha się od 7,6 do 15,9‰ najprawdopodobniej w większości wytworzył się z morskiej substancji organicznej podczas jej przeobrażenia termokatalitycznego. Dla porównania lżejszy izotopowo azot gazu akumulowanego w utworach czerwonego spągowca i karbonu uwolnił się z lądowej (humusowej) substancji organicznej (Gerling i in., 1997; Kotarba, 1998). Duże zróżnicowanie zawartości azotu i składu trwałych izotopów azotu w składzie gazu północnej (Sulęcín 21) i południowej (Sulęcín 8 i 9) części pola Sulęcín odpowiednio 97,6‰ i 129‰ oraz ok. 28‰ i 14,5‰ (tab. 3) świadczą również i o odmiennej genezie tych gazów.

Podsumowanie

W profilu węglanowych utworów dolomitu głównego zachodniej części obszaru przedsudeckiego występują zmienne ilości rozproszonej substancji organicznej (zawartość TOC waha się od 0,15 do 6,25% wag., średnia 1,30% wag.). Substancja ta posiadająca charakter algowy — ropotwórczy (kerogen typu II) niekiedy z nieznaczną domieszką gazotwórczego kerogenu typu III jest dojrzała, o zróżnicowanym stopniu przeobrażenia termogenicznego, który wzrasta z południa ku północy od początkowej fazy niskotemperaturowej („okno ropne”) aż do fazy wysokotemperaturowej („okno gazowe”) (Różańsko–2 i Podlesie–1).

Prawie wszystkie badane gazy ziemne są genetycznie związane z ropą naftową i zostały wytworzone z ropotwórczego kerogenu typu II. Większa część metanu powstała we wczesnej fazie niskotemperaturowych procesów termogenicznych, przy czym pewna część tego składnika gazowego została wytworzona już na etapie przeobrażeń mikrobialnych. Największą składową genetyczną metanu mikrobiального (bakteryjnego) jest zawarta w gazie złóż Jeniniec, południowa część pola Sulęcín, Lubiszyn i Czeklin, a mniejsza składowa tej odmiany genetycznej metanu w gazie złóż Różańsko, Barnówko–Buszewo–Mostno, Namyslin, Ownice, Stanowice i Zielin. Świadczy to o wczesnym uformowaniu się w obrębie utworów dolomitu głównego pułapek złożowych uszczelnionych od góry anhydrytem podstawowym, które już na etapie generowania metanu mikrobiального mogły go zatrzymać. Do tych pułapek dopływał niskotemperaturowy gaz termogeniczny razem z ropą naftową, które wytworzyły się później, gdy skała macierzysta znalazła się na wyższym etapie przeobrażenia. Gaz ziemny w pozostałych akumulacjach Chartów, Cychry, Górzycy, Kosarzyn, Maszewo, Retno i Rybaki zawiera wyłącznie składową termogeniczną, co wskazuje, że w stadium wytwarzania metanu mikrobiального pułapki tych akumulacji nie były jeszcze uformowane. Stopień przeobrażenia substancji organicznej etapu termogenicznego, wstępnie można określić na 0,6 do 1,2% w skali refleksyjności wityrynytu. Większość badanych węglowodorów jest epigenetyczna i najprawdopodobniej przymigrowała do istniejących miejsc akumulacji.

Ditlenek węgla, który znajduje się w niewielkich ilościach w składzie prawie wszystkich badanych gazów jest mieszaniną składową mikrobialnej i termogenicznej.

Gaz ziemny akumulowany w utworach dolomitu głównego z otworów Chlebowo–10 i Sulęcín–21 wytworzył się na wysokotemperaturowym etapie procesów ter-

mogenicznych z kerogenu III typu. Nie jest on więc związany genetycznie z utworami dolomitu głównego, ale najprawdopodobniej przemigrował do nich z utworów karbońskich.

Azot wchodzący w skład gazów dolomitu głównego, najprawdopodobniej w większości powstał z morskiej substancji organicznej, podczas jej przeobrażenia termokatalitycznego, natomiast azot gazu akumulowanego w utworach czerwonego spągowca i karbonu uwolnił się z lądowej (humusowej) substancji organicznej.

Literatura

- BERNER U. & FABER E. 1997 — Carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter. *Geol. Jb.*, D 103: 129–145.
- DĄBROWSKA–ŻURAWIK E., KOTARBA M.J., PIELA J. & ŻOŁNIERCZUK T. 1993 — O wynikach badań izotopowych węglowodorów na obszarze przedsudeckim. *Prz. Geol.*, 41: 721–724.
- GERLING P., IDIZ E., EVERLIEN G. & SOHNS E. 1997 — New aspects on the origin of nitrogen in natural gas in Northern Germany. *Geol. Jb.*, D 103: 65–84.
- JENDEN P.D., HILTON D.R., KAPLAN I.R. & CRAIG H. 1993 — Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields. In: *The future of energy gases*, ed. D.G. Howell. U.S. Geol. Survey Professional Paper, 1570: 31–56.
- JENDEN P.D., KAPLAN I.R., POREDA R.J. & CRAIG H. 1988 — Origin of nitrogen-rich natural gases in the California Great Valley: Evidence from helium, carbon and nitrogen isotope ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 851–861.
- KARNKOWSKI P. 1993 — Złoża gazu ziemnego i ropy naftowej w Polsce, Tom I „Niż Polski”, Wyd. TG „Geos”, Kraków.
- KOTARBA M.J. 1998 — Geochemistry, Poland. In: *NW European Gas Atlas — Composition and isotope ratios of natural gases*, ed. A. Lokhorst. BGR, BGS, GEOU, NITG–TNO and PGI, CD–ROM, The European Union.
- KOTARBA M.J., PIELA J. & ŻOŁNIERCZUK T. 1992 — Geneza gazu ziemnego akumulowanego w permjsko–karbońskich pułapkach litologicznych złoża „Paproć” w świetle badań izotopowych. *Prz. Geol.*, 40: 260–263.
- KOTARBA M.J. & SOLARSKI W. 1985 — Metodyka przygotowania próbek do badań trwałych izotopów węgla dla potrzeb geochemii naftowej. *Tech. Posz. Geol.*, 24: 22–25.
- KOTARBA M.J., SOLARSKI W. & STECKO Z. 1994 — Zastosowanie analizy trwałych izotopów węgla w etanie i propanie w poszukiwaniach naftowych. *Materiały sympozjum „Badania geochemiczne i petrofizyczne w poszukiwaniach ropy naftowej i gazu ziemnego”*, Balice k/Krakowa, 27–28 czerwca 1994. Wyd. IGNiG Kraków, 92–102.
- KOTARBA M.J. & SZAFRAN S. 1985 — Zastosowanie analizatorów Rock Eval i Oil Show w poszukiwaniach naftowych. *Nafta*, 3: 81–88.
- KROOSS B.M., LEYTHAEUSER D. & LILLACK H. 1993 — Nitrogen-rich natural gases. *Erdöl und Kohle – Erdgas*, 46: 271–276.
- MAKSIMOV S.P., ANCUPOV P.V., BOTNIEVA T.A., NIEČAJEVA O.L., KARNKOWSKI P., KORAB Z., STĘPNIEWSKA E. & CALIKOWSKI A. 1982 — Gazy dolomitu głównego. *Nafta*, 37: 41–44.
- MCCAIN W.D. 1990 — The properties of petroleum fluids. *PennWell Publ. Comp.*, Tulsa.
- MÜLLER P., GOLDBECKER K. & BOTNEVA T.A. 1973 — Zur geochemie und genese stickstoffreicher erdgase. *Zeit. Angew. Geol.*, 19: 494–499.
- OBUCHOWICZ Z. 1962 — Odkrycie złóż ropy naftowej na monoklinie przedsudeckiej i dalsze perspektywy poszukiwawcze. *Prz. Geol.*, 10: 1–4.
- SOFER Z. 1980 — Preparation of carbon dioxide for stable isotope analysis of petroleum. *Anal. Chem.*, 52: 1389–1391.
- SOFER Z. 1984 — Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration. *AAPG Bull.*, 68: 31–49.
- WAGNER R., PAPIERNIK B., DYJACZYŃSKI K., PROTAS A. & PERYT T. M. 2000 — Poglądowa mapa z lokalizacją otworów, z których pobrano próbki gazu i skały z utworów dolomitu głównego zachodniej części obszaru przedsudeckiego [In:] Kotarba M. J. (red.) — *Potencjał i bilans węglowodorowy utworów dolomitu głównego basenu permjskiego Polski*. Arch. BG Geonafta, Warszawa.
- WHITICAR M.J. 1994 — Correlation of natural gases with their sources. [In:] *The petroleum system—from source to trap*, eds. L.B. Magoon & W.G. Dow. Am. Assoc. Petrol. Geol. Memoir, 60: 261–283.
- WILCZEK T. & MERTA H. 1992 — Wstępne wyniki badań pirolitycznych metodą Rock–Eval. *Nafta*, 5–6: 109–116.