

WYSTĘPOWANIE SIARKOWODORU W GAZACH ZIEMNYCH  
CECHSZTYŃSKIEGO DOLOMITU GŁÓWNEGO NA NIŻU POLSKIM

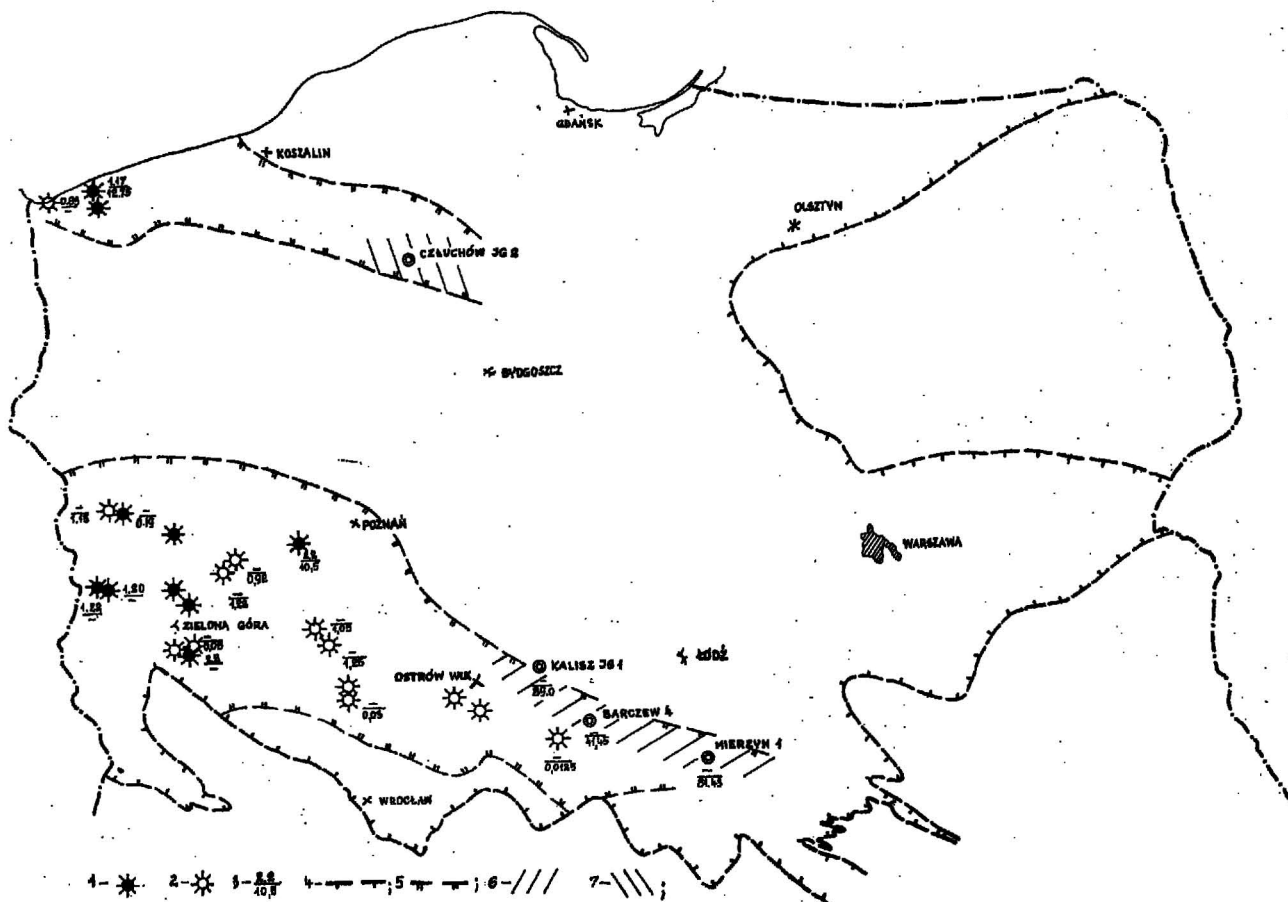
UKD 550.43:543.272.55:553.981[.982:561.736.3(438:251)]

W wyniku badań i poszukiwań nagromadzeń gazu ziemnego w permie na Niżu Polskim stwierdzono w cechsztyńskim dolomicie głównym obecność stref z gazami ziemnymi o dużych zawartościach siarkowodoru. Najbardziej interesujące wyniki w tym względzie dał otwór badawczy Instytutu Geologicznego w rejonie Kalisza i wiercenia górnictwa naftowego wykonane w rejonie Barczewa i Mierzyna w południowo-wschodniej części basenu permskiego na Niżu Polskim oraz otwór badawczy Instytutu Geologicznego w rejonie Człuchowa. Obecność gazów ze znacznymi zawartościami siarkowodoru, towarzyszących ropom naftowym, stwierdzono natomiast w rejonie Kamienia Pomorskiego i Buka (ryc. 1).

W otworze badawczym Instytutu Geologicznego, odwierconym w rejonie Kalisza, nawiercono cechsztyński dolomit główny na głębokości 3233 m, przy czym miąższość jego wynosiła około 6 m, a reprezen-

towany był przez tak zwaną fację basenową, tj. ciemnoszary dolomit ilasty. Stwierdzono w tym poziomie obecność silnych spękań, a także brakuji tektonicznej. Uzyskano z tego poziomu przyzryw solanki typu chlorkowo-wapniowego o mineralizacji 336 g/l i anomalnie wysokim ciśnieniu około 780 atm (2), której towarzyszył gaz ziemny rozpuszczony w solance, zawierający głównie siarkowodor ( $\%$  obj.):  $\text{CH}_4$  — 0,310086,  $\text{C}_2\text{H}_6$  — 0,000011,  $\text{C}_3\text{H}_8$  — 0,000003,  $\text{H}_2$  — 0,1961,  $\text{CO}_2$  — 1,4495, Ar — 0,0879, He — 0,0058,  $\text{N}_2$  — 8,9446,  $\text{H}_2\text{S}$  — 89,0060.

W otworze wiertniczym górnictwa naftowego wykonanym w rejonie Barczewa nawiercono cechsztyński dolomit główny, wykształcony w facji organodetrytycznej, na głębokości 2895 m i wiercono w nim do głębokości 2902,2 m (ryc. 2). Nie przebito go, gdyż ze względu na dużą ilość siarkowodoru wiercenie przerwano, nastąpił bowiem silny wypływ pod dużym



Ryc. 1. Rozmieszczenie występowania siarkowodoru w gazach ziemnych cechsztyńskiego dolomitu głównego na Niżu Polskim.

1 — złoża ropy naftowej w dolomicie głównym, 2 — złoża gazu ziemnego w dolomicie głównym, 3 — w liczniku zawartość siarki w ropie w  $\%$  wagowych, w mianowniku zawartość siarkowodoru w gazie ziemnym w  $\%$  objętościowych, 4 — granica zasięgu cechsztynu według R. Wagnera, 5 — zasięg występowania facji organodetrytycznych cechsztyńskiego dolomitu głównego wg R. Wagnera, 6 — strefa występowania gazów ziemnych z dużymi zawartościami  $\text{H}_2\text{S}$ , 7 — strefa przypuszczalnego występowania gazów ziemnych z większymi zawartościami  $\text{H}_2\text{S}$ .

Fig. 1. Distribution of sulfuretted hydrogen in gases from the Zechstein Main Dolomite from the Polish Lowlands.

1 — oil accumulations in the Main Dolomite, 2 — gas accumulations in the Main Dolomite, 3 — sulfur content in the oil in weight percents in the numerator and sulfuretted hydrogen content in gas in volume percents in denominator, 4 — extent of the Zechstein after R. Wagner, 5 — extent of organodetrital facies of the Zechstein Main Dolomite after R. Wagner, 6 — zone of occurrence of gases very rich in  $\text{H}_2\text{S}$ , 7 — inferred zone of occurrence of gases very rich in  $\text{H}_2\text{S}$ .

ciśnieniem solanki typu chlorkowo-wapniowego o mineralizacji 347,224 g/l, której towarzyszy gaz wolny z dużą ilością siarkowodoru, o składzie chemicznym (% obj.):  $\text{CH}_4$  — 23,12,  $\text{C}_2\text{H}_6$  — 1,47,  $\text{C}_3\text{H}_8$  — 0,15,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  — 0,02,  $\text{CO}_2$  — 4,97,  $\text{H}_2$  — 0,20,  $\text{N}_2$  — 28,53,  $\text{H}_2\text{S}$  — 41,45 %.

Podobny rezultat dał otwór wiertniczy górnictwa naftowego w rejonie Mierzyna. Cechsztyński dolomit główny, wykształcony w facji organodetrytycznej, nawiercono na głębokości 3739 m i już przy głębokości 3739,4 m musiano dalsze wiercenie przerwać ze względów technicznych. Nastąpił silny wypływ solanki typu chlorkowo-wapniowego o mineralizacji 346,78 g/l z gazem wolnym zawierającym (% obj.):  $\text{CH}_4$  — 2,73,  $\text{CO}_2$  — 1,65,  $\text{H}_2$  — 1,10,  $\text{N}_2$  — 42,19,  $\text{H}_2\text{S}$  — 51,43.

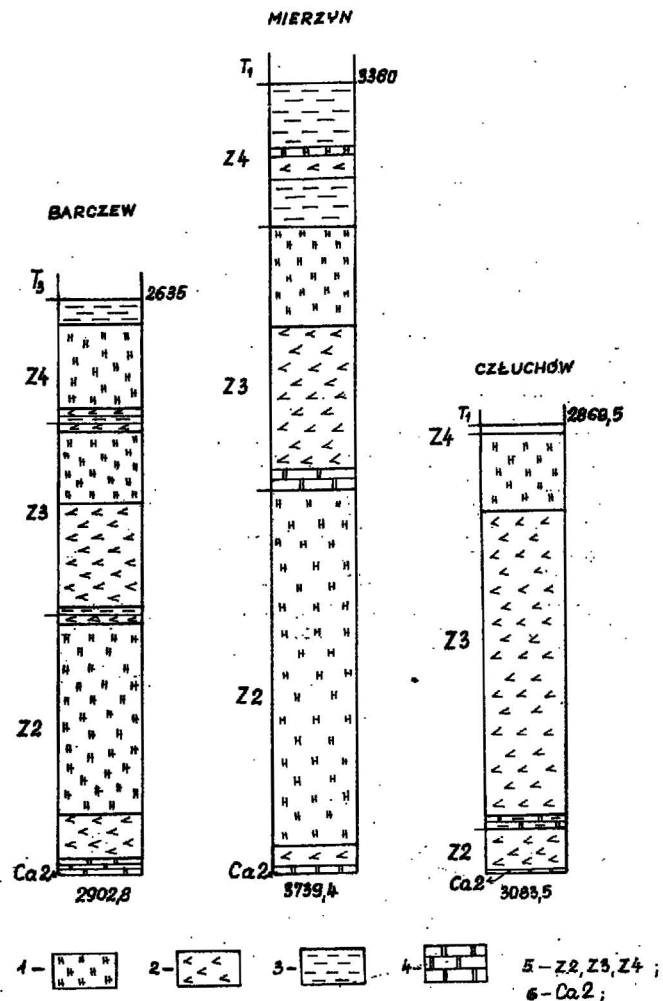
W rejonie Człuchowa (ryc. 1) nawiercono w otworze badawczym nr 2 Instytutu Geologicznego cechsztyński dolomit główny na głębokości 3082 m, a przy głębokości 3083,5 m nastąpił samowypływ solanki chlorkowo-wapniowej o mineralizacji około 300 g/l i wydajności rzędu 150 m<sup>3</sup>/h. Solance towarzyszy gaz ziemny, który wykazywał zawartość około 5%  $\text{H}_2\text{S}$  według analizy wykonanej bezpośrednio po pobraniu próby, przebadanej w laboratorium geologicznym na wiertni. Według analizy wykonanej w laboratorium Instytutu Geologicznego gaz zawierał oprócz  $\text{H}_2\text{S}$  w ilości 0,0066 (% obj.):  $\text{CH}_4$  — 50,93,  $\text{C}_2\text{H}_6$  — 1,17,  $\text{C}_3\text{H}_8$  — 0,16,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  — 0,05,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  — 0,005,  $\text{CO}_2$  — 0,09, reszta przypadła na azot oraz nieznaczne ilości helu i argonu. Z ogólnych danych wynika, że cechsztyński dolomit główny w strefie Człuchowa wykształcony jest zapewne w tak zwanej facji onkolitowej (10).

Obie wymienione strefy, a zwłaszcza strefa Barczewa — Mierzyna, rokują możliwości odkrycia znaczniejszych nagromadzeń gazu ziemnego zawierającego duże ilości siarkowodoru. Na uwagę zasługuje przy tym obecność w strefie Barczewa — Mierzyna, a także Człuchowa cechsztyńskiego dolomitu głównego wykształconego w facjach charakteryzujących się stosunkowo dobrymi własnościami zbiornikowymi i filtracyjnymi (3).

Za dalszy obszar w basenie permskim na Niżu Polskim, gdzie występują gazy ziemne zawierające siarkowodor, można uznać strefę Zielona Góra — Ostrów Wlk. Dotyczy to złóż gazu ziemnego w cechsztyńskim dolomicie głównym, zawierających w gazach od śladowych ilości do ponad 1% siarkowodoru. Zawartości siarkowodoru wynoszące ponad 1%, maksymalnie 1,25%, charakterystyczne są zwłaszcza dla złóż gazu ziemnego w obszarze zielonogórskim.

W gazach towarzyszących ropie naftowej w cechsztyńskim dolomicie głównym także się stwierdza obecność siarkowodoru (3). Na ogół są to ilości nie przekraczające 0,2—1%. W strefach Kamienia Pomorskiego i Bukka (ryc. 1) napotkano jednak na stosunkowo znaczne zawartości  $\text{H}_2\text{S}$ . W pierwszej z wymienionych stref gaz towarzyszący ropie naftowej ma skład chemiczny (% obj.):  $\text{CH}_4$  — 35,11,  $\text{C}_2\text{H}_6$  — 16,19,  $\text{C}_3\text{H}_8$  — 17,94,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  — 12,64,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  — 3,64,  $\text{CO}_2$  — ślady,  $\text{N}_2$  — 2,45, He — ślady,  $\text{H}_2\text{S}$  — 12,75. W strefie Bukka gaz towarzyszący ropie naftowej zawiera (% obj.):  $\text{CH}_4$  — 32,10,  $\text{C}_2\text{H}_6$  — 19,07,  $\text{C}_3\text{H}_8$  — 15,42,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  — 9,13,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  — 3,70,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  — 0,58,  $\text{H}_2$  — 9,50,  $\text{H}_2\text{S}$  — 10,50.

Analizując geologiczne warunki występowania nagromadzeń węglowodorów w utworach permu na Niżu Polskim można spodziewać się występowania gazów ziemnych z siarkowodorem raczej tylko w permie górnym — cechsztyńskie, w poziomach dolomitu głównego i być może także w dolomicie płytowym. Obecność większych nagromadzeń jest przy tym ograniczona tylko do tych stref, gdzie dolomit główny i płytowy są wykształcone w facjach organodetrytycznych (ryc. 1). Zasadniczą strefą występowania gazów ziemnych zawierających duże zawartości siarkowodoru wydaje się być w świetle dotychczasowych danych strefa Kalisz — Barczewa — Mierzyna.



Ryc. 2. Syntetyczne profile cechsztyńskie.

1 — sole, 2 — anhydryty, 3 — ilowce, 4 — dolomity, 5 — cyklotemy cechsztyńskie, 6 — dolomit główny.

Fig. 2. Synthetic profiles of the Zechstein.

1 — salts, 2 — anhydrites, 3 — claystones, 4 — dolomites, 5 — Zechstein cyclothem, 6 — Main Dolomite.

Gazy ziemne zawierające siarkowodor, siarkę rodzimą i merkaptany występują w wielu prowincjach gazonośnych. Wyjątkowo wysokie zawartości siarkowodoru w gazach ziemnych stwierdza się na przykład w złożach wschodniego Teksasu, oraz w Arkanzas i Wyoming (9). Analiza jednego z takich gazów ziemnych, o wysokiej zawartości siarkowodoru, ze złoża w pobliżu Emory w Teksasie północnowschodnim (9) przedstawia się następująco (% obj.):  $\text{CH}_4$  — 39,56,  $\text{C}_2\text{H}_6$  — 6,17,  $\text{C}_3\text{H}_8$  — 2,89,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  — 2,20,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  — 0,58,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  — 0,13,  $\text{CO}_2$  — 4,5,  $\text{H}_2\text{S}$  — 42,4. Znaczną jest także zawartość siarkowodoru w złożu Panhandle w Teksasie (8), złożach zachodniego Teksasu i złożach związanych z wysadami solnymi obszaru Gulf Coast, a także w niektórych złożach gazu ziemnego w Meksyku (np. Tampico — Tuxpan), Kanady i Iranu. Gaz ziemny ze złoża Orenburg (6) zawiera także siarkę i merkaptany; przy czym ma następujący skład chemiczny (% obj.):  $\text{CH}_4$  — 84,0,  $\text{C}_2\text{H}_6$  — 4,95,  $\text{C}_3\text{H}_8$  — 1,65,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  — 0,29,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  — wyższe — 1,40,  $\text{CO}_2$  — 0,59,  $\text{N}_2$  — 4,89,  $\text{H}_2\text{S}$  — 4,5%. We Francji, na obszarze Basenu Alkwińskiego, duża zawartość  $\text{H}_2\text{S}$  wynosząca 15,3% obj. charakteryzuje złożo gazu ziemnego Lacq (5).

W obrębie północnoeuropejskiej prowincji gazonośnej duże ilości siarkowodoru stwierdza się w gazach ziemnych niektórych złóż w RFN, gdzie w poziomach gazonośnych cechsztyńskiego dolomitu głównego zawartości  $\text{H}_2\text{S}$  dochodzą do 43% (1). Siar-

kowodór napotkany jest również w gazach ziemnych pochodzących z cechsztyńskiego dolomitu głównego na obszarze NRD (4).

Gazy ziemne, towarzyszące ropom naftowym o znacznie większej zawartości siarki; zawierają zazwyczaj także znacznie większe ilości siarkowodoru i merkaptanów. Jako przykład tego rodzaju podawany jest często (1) gaz towarzyszący ropie naftowej w złożu Masjid-i-Sulaiman (Iran), który zawiera około 50%  $H_2S$ .

Nadmienić należy, że ropy o znacznie większej zawartości siarki, którym z reguły towarzyszą gazy zawierające siarkowodór, występują w wielu prowincjach roponośnych świata (8, 9). Ropy z Błdskiego Wschodu i basenu Maracaibo zawierają siarki od 0,5 do 5%, ropy meksykańskie 3,8 do 5,3%, niektóre ropy z prowincji wołgo-uralskiej do 3% (6), przy czym np. ropa naftowa ze złoża Romaszkińskie 1,21 — 1,41%.

Genezę siarki i jej związków w ropach naftowych i gazach ziemnych próbowano wyjaśnić różnorodnie, aż do nieorganicznego pochodzenia włącznie. W przypadku gazów ziemnych cechsztyńskiego dolomitu głównego można uznać z dużym prawdopodobieństwem, że siarkowodór pochodzi z redukcji siarczanów nieorganicznych lub wód zawierających  $SO_4$  pod wpływem bakterii desulfuryzacyjnych. Wyższe węglowodory, pochodzące z dolomitu głównego wykształconego w facji łupków cuchnących (1), mogły odegrać rolę katalityczną. Brane jest pod uwagę także nieorganiczne pochodzenie siarkowodoru w cechsztyńskich gazach ziemnych na obszarze północnoeuropejskiej prowincji ropo- i gazonośnej.

Za możliwość wykorzystania danych z otworów wykonanych w rejonie Barczewa i Mierzyna autorzy dziękują Dyrektorowi Poszukiwań Zjednoczenia Górnictwa Naftowego i Gazownictwa dr P. Karnkowskiemu. Dziękują także Kolegom z Instytutu Geologicznego — L. Bojarskiemu i R. Wagnerowi za informacje dotyczące wierceń badawczych w rejonie Kallsza i Człuchowa.

## SUMMARY

The studies and searching for hydrocarbon accumulations in Permian deposits from the Polish Lowlands showed the presence of zones with gases rich in sulfuretted hydrogen in the Main Dolomite of the Zechstein. One of these zones, the Kallsz — Barczew — Mierzyn zone, is situated in south-eastern part of the Permian basin and the presence of other zone of that kind was evidenced by a reconnaissance borehole made in the Człuchów area in northern part of this basin.

## LITERATURA

1. Boigk H., Stahl W. — Zum Problem der Entstehung nordwestdeutschen Erdgaslagerstätten. Erdöl — Kohle — Erdgas — Petrochem., 1970, H. 6.
2. Bojarski L., Kwolek T. — Wyniki opróbowania poziomów zbiornikowych, w: Profile głębokich otworów Instytutu Geologicznego — Kallsz IG 1. W druku.
3. Depowski S. — Występowanie węglowodorów w osadach permu. Biul. Inst. Geol. 1972, nr 252.
4. Dikensztejn G. Ch. — Miastorożdenija niefti i gaza Siewierozapadnojeвропейской нефтяногазонасной провинции. „Niedra”, 1975.
5. Flandrin J., Chapelle J. — Le Pétrole. Paris, 1961.
6. Gabrielijanc G. A. — Geologija nieftianych i gazowych miastorożdienij. „Niedra”, 1972.
7. Karnkowski P. — Przegląd perspektyw poszukiwań ropy naftowej i gazu ziemnego w Polsce. Biul. Inst. Geol. 1972, 264.
8. Landes K. K. — Petroleum Geology of the United States. New York, 1970.
9. Levorsen A. I. — Geologia ropy naftowej i gazu ziemnego. Wyd. Geol., 1972.
10. Pokorski J., Wagner R. — Stratygrafia i paleogeografia permu. Biul. Inst. Geol., 1972, nr 252.
11. Praca zbiorowa — Dokumentacja wynikowa otworu Barczew 4. ZGNIŁ. Warszawa, 1971.
12. Praca zbiorowa — Dokumentacja wynikowa otworu Mierzyn 1. Ibidem, 1971.

## РЕЗЮМЕ

В результате исследований и поисков накопленной углеводородов в пермских отложениях Польской Низменности, в основном доломите цехштейна было установлено наличие зон с природным газом содержащим большое количество сероводорода. Одна из этих зон, лежащая в районе местностей Каллиш — Барчев — Межин, находится в юго-восточной части пермского бассейна, а присутствие второй зоны было обнаружено при помощи скважины пробуренной в районе местности Члухув, в северной части пермского бассейна.