

ZAGADNIENIE GENEZY I MIGRACJI GAZU ZIEMNEGO W MIOCENIE SE CZĘŚCI PRZEDGÓRZA KARPAT

UKD 553.981.061.3:551.782.1:551.244(438—13 zapadlisko przedkarpackie)

Utwory miocenu zapadliska przedkarpackiego i pod nasunięciem fliszu karpackiego stanowią znaną od ponad 25 lat swoistą prowincję gazonośną Polski. Odnosi się to szczególnie do wschodniej części zapadliska, od Rzeszowa do wschodniej granicy Polski. Występujące tu złoża gazu metanowego dostarczają obecnie ponad 75% całkowitej produkcji krajowej gazu ziemnego. Występowanie gazu związane jest z wszystkimi ogniwami stratygraficznymi miocenu zarówno w obrębie Przedgórz Karpát, jak też i miocenu pod nasunięciem fliszu Karpát. Głębokość zalegania horyzontów gazowych w dotychczas odkrytych złożach gazu obejmuje interwał od ok. 600 do ponad 3000 m.

Materiał analityczny wykorzystany do niniejszego opracowania zebrano w laboratoriach przedsiębiorstw poszukiwań naftowych w Krakowie i Jasle. Uzupełniono go analizami wykonanymi w Pracowni Geo-

chemii Naftowej Zakładu Geologii Instytutu Górnicztwa Naftowego i Gazownictwa. Badania izotopowe wykonano w Zakładzie Fizyki Jądrowej Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie oraz w ramach współpracy naukowej z instytutami z NRD: Forschungsinstitut für die Erkundung und Förderung von Erdöl und Erdgas w Gommern oraz Institut für Strahlenforschung DAW w Lipsku.

Z powodu bardzo dużego zróżnicowania stosowanej w różnych okresach metodyki analizy gazów (przed 1957 r. stosowano niemal wyłącznie „klasyczne” chemiczne metody analizy oraz niskotemperaturową destylację frakcjonowaną, w okresie od 1957 do 1967 r. stosowano jednocześnie metody „klasyczne” i pierwsze analizy chromatograficzne, od 1967 r. wprowadzono ujednoliconą metodykę chromatografii gazowej przy użyciu wysokosprawnych analizatorów) nie wszystkie analizy gazów nawierconych i eksplo-

atowanych przed 1967 r. mają pełną wartość informacyjną. Fakt ten wpłynął na ograniczenie ilości informacji o składzie gazów odkrytych dawniej i już nie eksploatowanych. Gazy występujące w utworach miocenu określane są jako gazy metanowe o niskiej zawartości węglowodorów wyższych. Ich charakterystyka geochemiczna jest bardzo jednolita i trudno jest wydzielić w nich jakies podgrupy według dotychczas stosowanych schematów klasyfikacyjnych.

W poszukiwaniu geochemicznego kryterium klasyfikacyjnego zwrócono jedynie uwagę na możliwość wykorzystania, do celów diagnostyki genetycznej, stosunku zawartości obu izomerów butanu, w postaci tzw. wskaźnika izomeryzacji butanów „i/n butan”. Jak się okazuje wskaźnik ten posiada dla gazów miocেনskich dość szczególne znaczenie, a jego wartość w tych gazach zmienia się w bardzo szerokich granicach (od 0,5 do powyżej 5). Ponieważ w wartości tego wskaźnika odzwierciedlają się warunki genezy gazu, warunki panujące w środowisku zbiornikowym gazu oraz czynniki działające podczas jego migracji, wydaje się, że wskaźnik ten posiada cechy niezbędne dla pomocniczego wskaźnika klasyfikacyjnego.

Należałoby tu przeprowadzić krótką dyskusję nad właściwym znaczeniem stopnia izomeryzacji butanu. Zagadnienie to było od dawna dość częstym przedmiotem wnikliwej dyskusji, szczególnie w literaturze radzieckiej (11, 7, 1). W literaturze tej najczęściej spotyka się z odwrotnością wskaźnika izomeryzacji w postaci „n/i butan”, co niejednokrotnie powoduje trudności w porównywaniu wartości tych wskaźników podawanych przez różnych autorów.

Analizując te wypowiedzi należy stwierdzić, że stosunek zawartości obu butanów w postaci wskaźnika „i/n butan”, tj. wskaźnik izomeryzacji butanu, jest bez wątpienia geochemicznie ważnym wskaźnikiem. Charakteryzuje on zarówno warunki środowiska generującego gaz, jak również informuje o przemieszczaniu się gazu w środowisku skalnym.

Z doświadczeń laboratoryjnych, jak również z praktyki przemysłu petrochemicznego wynika, że butan normalny, w wyższych temperaturach i w obecności niektórych katalizatorów ulega izomeryzacji, a stosunki ilościowe obu izomerów osiagają stan równowagi wynikający z zewnętrznych warunków fizycznych otaczającego środowiska. Może to być zatem potwierdzeniem tezy, że izomeryzacja butanu jest skutkiem naturalnych procesów termokatalitycznych. W kierunku izomeryzacji butanu, tj. zwiększania się ilości i-butanu, działa zarówno podwyższona temperatura, głębokość zanurzenia (ciśnienie), jak i czas geologiczny oraz obecność i charakter chemiczny fazy mineralnej, działającej jako katalizator.

Zmienność stosunku zawartości obu izomerów butanu w gazach tych samych horyzontów czy grup horyzontów gazonośnych, gdzie pozostałe warunki geologiczne są podobne (temperatura, głębokość, wiek geologiczny), można uważać za wskaźnik migracji gazu. Wniosek ten opiera się na obserwacjach zebranych z licznych badań własności fizykochemicznych drobin izo- i n-butanu oraz zachowania się tych gazów w układach międzyfazowych, jak: gaz — ciało stałe oraz gaz — ciecz. Wskutek dość dużych różnic w energii adsorpcji obu izomerów butanu, podczas przemieszczania się gazu zawierającego oba izomery butanu przez porowaty ośrodek skalny, zwłaszcza w skałach o silnie rozwiniętej powierzchni (płaskowce drobnociarniste, mułowce, ilowce), jak to jest w przypadku osadów miocেনskich, dochodzi do rozdzielenia obu izomerów. Izo-butan, posiadający nieco mniejszą energię adsorpcji, gromadzi się w czole migrującego gazu. W miarę zwiększania się odległości od miejsca migracji gazu (skała macierzysta) wzbogaca się on w izobutan i wzrasta wartość wskaźnika izomeryzacji. Wskaźnik izomeryzacji butanów jest przede wszystkim ważnym wskaźnikiem informującym o warunkach genezy gazu, ma on małe wartości w przypadku butanów w gazach ze złóż ropnych, natomiast gazy złóż gazowych wykazują wysoki wskaźnik izomeryzacji butanów.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA GAZÓW MIOCENU

Na podstawie zebranych dotychczas materiałów analitycznych należy stwierdzić, że gazy ziemne występujące w utworach miocenu mają dość jednolity skład chemiczny. Głównym składnikiem, którego zawartość dochodzi niekiedy do niemal 100%, jest metan. Wahańa jego zawartości nie przekraczają 10%, zawartość pozostałych węglowodorów tego szeregu (n-alkanów) jest niewielka i nie przekracza zazwyczaj 3%. Pozostałym, ważniejszym składnikiem tych gazów jest azot, którego zawartość nie przekracza 8%, zazwyczaj jednak jego ilość nie jest większa od 1%. Zawartość helu w gazach miocেনskich jest zmienna w dość szerokim zakresie: gazy regionu przemyskiego wykazują bardzo niską zawartość helu, przeciętnie poniżej 0,01%. W regionie cieszyńskim zawartość helu jest nieco większa i dochodzi do ok. 0,02%. W strefie centralnej zapadliska przedkarpackiego spotyka się gazy o dość dużej zawartości helu, dochodzącej do 0,07%. Zawartość argonu jest śladowa i w dotychczas wykonanych analizach nie stwierdzono ilości większej niż 0,02%. Skład wyższych węglowodorów jest niemal kompletny i w niektórych, bardziej szczegółowych analizach stwierdzono występowanie (w śladowych ilościach) poza etanem, propanem i butanem, również innych węglowodorów wyższych, jak: pentany, heksany, heptany, oktany wraz z wieloma izomerami.

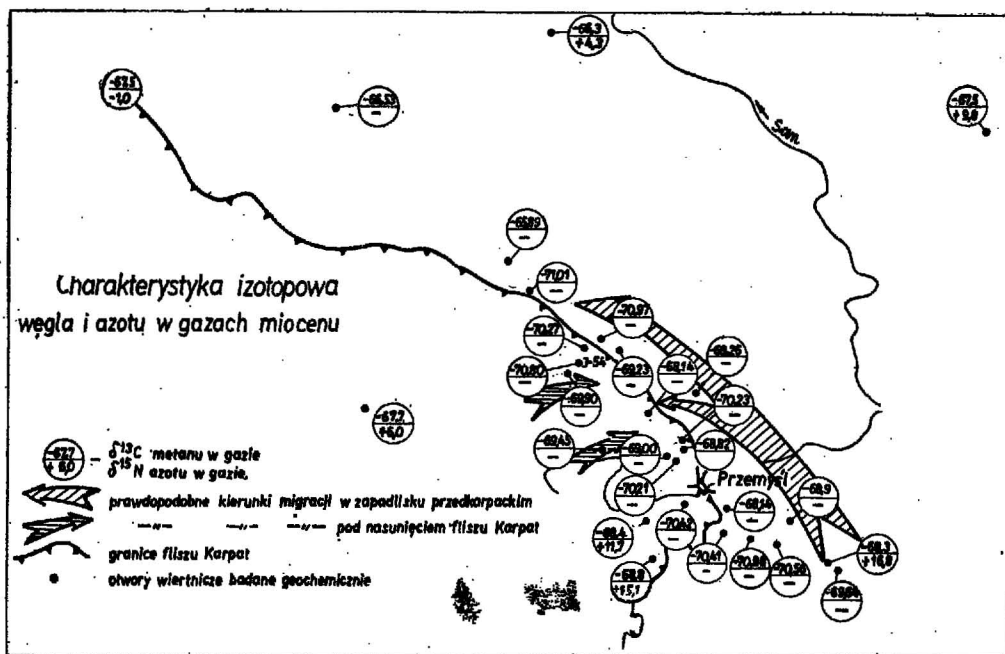
ROLA GEOCHEMII IZOTOPEWY WĘGLA W GEOCHEMII GAZÓW MIOCENU

Głównym składnikiem gazów miocেনskich, zarazem związkami o stosunkowo najlepiej poznanej geochemii izotopowej, jest metan. Metan jest jedynym ze związków organicznych, w którym charakterystyka izotopowa węgla wywiera duży wpływ na zachowanie się całej drobinny w warunkach danego środowiska. W drobinach bardziej złożonych związków organicznych efekt izotopowy pojedynczych atomów węgla niejako gubi się wśród dużej liczby atomów węgla, budujących drobinny tych związków. Dlatego właśnie w metanie centralny atom węgla wywiera tak silny wpływ na własności fizyczne i fizykochemiczne całej drobinny metanu. Z tego też powodu tak dużo uwagi poświęcono geochemii izotopowej węgla w metanie, gdy pozostałe węglowodory naturalne, w miarę zwiększania się ich drobinny (a zarazem i ilości atomów węgla), nie przedstawiają tak wdzięcznego obiektu badań.

Jak stwierdzono, na podstawie badań charakterystyki izotopowej węgla w metanie pochodzącym z naturalnych źródeł tego gazu, obejmującej już obecnie tysiące analiz, metan ma tę charakterystykę zmienną w wyjątkowo szerokim zakresie o przedział wartości $\delta^{13}C$ ponad 80‰*.

Z zebranych dotychczas danych wynika, że wszelkie zmiany w środowisku, które bezpośrednio czy też pośrednio bierze udział w tworzeniu się metanu lub oddziałuje na już istniejące drobinny metanu, jak również wszelkie różnice w charakterystyce węgla macierzystej substancji organicznej odzwierciedlają się bardzo wyraźnie w kształtowaniu się stosunków izotopowych węgla w metanie. Można zatem stwierdzić, że w charakterystyce izotopowej węgla w metanie możliwe jest doszukiwanie się informacji: o substancji macierzystej metanu, warunkach jego tworzenia się i o oddziaływaniu na metan środowiska, w którym znajduje się badany gaz. Dla prawidłowego określenia wymienionych informacji niezbędne jest uwzględnienie wszystkich czynników biorących udział w kształtowaniu się stosunków między obu izotopami węgla, jak również poznanie wszystkich prawideł rządzących frakcjonowaniem izotopowym węgla.

* Charakterystykę izotopową węgla przyjęto umownie oznaczać wartością $\delta^{13}C$ i wyrażać w promilach (‰). Jest to stosunek ilościowy obu izotopów węgla w odniesieniu do stosunku tych izotopów w węglu wzorca międzynarodowego PDB Chicago.



Ryc. 1. Charakterystyka izotopowa węgla i azotu w gazach miocenu.

Fig. 1. Isotope characteristics of carbon and nitrogen present in Miocene gases.

Metan w warunkach naturalnych tworzy się w wyniku działalności mikroorganizmów odbudowujących fragmenty biomasy pierwotnej, powstaje w wyniku reakcji termokatalitycznych, jak również podczas destrukcji termicznej substancji organicznej w wysokich temperaturach. Proces pierwszy zachodzi w górnych warstwach skorupy ziemskiej (do głębokości 500 m a niekiedy nawet do 800 m), procesy termokatalityczne i termiczne — w głębszych warstwach, zależnie od lokalnych warunków termicznych i charakterystyki fazy mineralnej (4, 5, 2). Tak więc, metan tworzy się we wszystkich niemal stadiach przemian substancji organicznej — od wczesnej diagenety osadów nie skonsolidowanych (gazy gleb, podglebia, gazy błotne, torfowe, gazy młodych osadów morskich) do ostatniej fazy destrukcji substancji organicznej w wysokich temperaturach stref katagenezy. Metan jest ze związków organicznych jedynym gazem stabilnym w bardzo wysokich temperaturach, przyjmuje się więc, że ostatecznym produktem przemian substancji organicznej jest metan i grafit jako związki trwałe w tych warunkach.

We wszystkich wymienionych przemianach substancji organicznej zachodzi zjawisko frakcjonowania izotopowego węgla, dostosowujące skład izotopowy do współcześnie panujących warunków środowiska i do aktywności działających w nim czynników. Wynika to z energii wiązania między budującymi daną drobinę związku atomami, w których skład wchodzi atom węgla jako jeden z elementów budowy. Zmiana cięższego izotopu węgla na izotop lżejszy powoduje zmniejszenie częstotliwości drgań własnych drobin i zarazem obniżenie punktu zerowego wiązania. W wyniku tego, podczas oddziaływania czynników zewnętrznych, np. podnoszenia się temperatury otoczenia, wiązanie pomiędzy dwoma lekkimi izotopami węgla ulega łatwiej (częściej) rozerwaniu niż wiązanie między izotopem cięższym i lżejszym.

Z powyższego stwierdzenia wynika, że w niskich temperaturach przeobrażania się substancji organicznej głównym produktem jest metan izotopowo lżejszy. W miarę wzrostu temperatury ulegają rozrywaniu coraz częściej i w większej liczbie wiązania między izotopami cięższymi węgla, wskutek czego rośnie ilość izotopu cięższego w powstałym metanie. Powstały w tych warunkach metan będzie zatem izotopowo cięższy.

Zbrane dotychczas dane analityczne potwierdzają ten wniosek. Metan gazów utworzonych w niskich

temperaturach jest izotopowo lżejszy, a wartości $\delta^{13}\text{C}$ obejmują dość szeroki przedział od ok. -50 do ponad -90% . Gazy tworzące się w temperaturach wyższych, zwłaszcza w warunkach odpowiadających tzw. głównej fazie tworzenia ropy naftowej (14) zawierają metan izotopowo cięższy, o wartościach $\delta^{13}\text{C}$ od ok. -35 do ponad -50% ; natomiast gazy tworzące się podczas termicznej destrukcji substancji organicznej w wysokich temperaturach, jak np. proces uwęglania substancji organicznej czy też proces końcowej fazy uwęglania, zawierają metan izotopowo „ciężki”, którego wartości $\delta^{13}\text{C}$ obejmują przedział od poniżej -20 do ok. -40% .

Z powyższych rozważań wynika, że w wypadku gdy substancja macierzysta, z której pochodzi metan jest podobna w analogicznych seriach tego samego basenu sedymentacyjnego, wartość $\delta^{13}\text{C}$ może być bardzo dobrym wskaźnikiem określającym temperaturę generowania metanu. Zastrzeżenie „podobieństwa substancji macierzystej” uzasadnione jest tym, że na charakterystykę izotopową metanu wywiera wpływ przede wszystkim charakterystyka izotopowa i chemiczna pierwotnej substancji macierzystej, z której metan został wydzielony.

Temperatura generacji metanu nie jest jedynym czynnikiem kształtującym jego charakterystykę izotopową. Efekty frakcjonowania izotopowego występują niemal we wszystkich zmianach środowiska, w którym znajduje się metan. Dotyczy to szczególnie zjawisk towarzyszących przemieszczaniu się gazów w środowisku skalnym. Podczas migracji gazu zawierającego metan, zależnie od formy tego przemieszczania się (dyfuzja, efuzja, w postaci gazu rozpuszczonego w wodzie itp.), następuje albo wzbogacanie się gazu migrującego w metan izotopowo cięższy (dyfuzja z aktywnym oddziaływaniem powierzchni ścian przestrzeni porów; 10), względnie migracja w postaci roztworu związana z udziałem fazy wodnej E. M. Galimow (5), albo też nie następują większe zmiany w charakterystyce izotopowej w przypadku migracji przez szczeliny (efuzja).

Dla diagnostyki geochemicznej ważny jest też fakt, że podczas genezy metanu pozostała część substancji organicznej macierzystej również ulega zmianie, gdyż wskutek wydzielania się lekkiego metanu pozostałość staje się izotopowo coraz bardziej wzbogacona w izotop cięższy. W miarę jak postępuje proces generowania metanu (obok innych fragmentów węglowodorowych) rozpiętość pomiędzy zawartością izoto-

Tabela I
Charakterystyka izotopowa węgla (w metanie), azotu i wodoru w gazach miocenu Przedgórz

odwiert	głębokość	$\delta^{13}C$ ‰	$\delta^{15}N$ ‰	δD ‰
A 1	1540—1565	-70,41	—	—
A 2	1424—1495	-70,21	—	—
A 3	1400—1455	-70,42	—	—
A 4	1190—1230	-70,97	—	—
A 5	1902—1920	-68,14	—	—
A 6	1550—1590	-70,56	—	—
A 7	1203—1283	-70,98	—	—
A 8	2445—2600	-68,82	—	—
A 9	2431—2470	-69,45	—	—
A 10	1753—1763	-70,23	—	—
A 11	1330—1385	-68,94	—	-138 ± 5
A 12	1270—1423	-69,00	—	—
A 13	2250—2296	-68,4	+11,7	—
A 14	1175—1290	-68,3	+16,8	—
A 15	1225—1400	-68,9	—	—
A 16	2500—2559	-68,8	+15,1	—
B 1	740—907	-69,26	—	—
B 2	809—841	-69,23	—	—
B 3	800—932	-69,65	—	—
B 4	1188—1225	-70,27	—	—
B 5	1065—1100	-70,88	—	—
B 6	1135—1174	-71,01	—	—
B 7	1646—1688	-69,90	—	—
B 8	1520—1573	-69,89	—	—
C 1	1330—1385	-67,5	+9,8	—
D 1	1920—1980	-67,5	-1,0	—
D 2	1979—2025	-66,7	-2,0	—
D 3	1381—1387	-67,7	—	—
E 1	1105—1162	-66,3	+4,3	—
F 1	1440—1453	-66,53	—	-198, ± 3
G 1	3149—3263	-67,7	+6,0	—
H 1	1361—1390	-61,57	—	—

Tabela II
Średnia charakterystyka geochemiczna rozproszonej substancji organicznej miocenu

piętro	kerogen %	bituminy %	węglowodory w bit. %	C_R/C_T	CPI
sarmat	0,85	0,025	38,3	0,73	1,5
torton g.	0,76	0,033	41,2	0,71	1,35
torton d.	0,82	0,142	55,0	0,70	0,91

Tabela III
Szczegółowa charakterystyka dystrybucji n-alkanów w rozproszonej substancji organicznej miocenu

Piętro	Głębokość	CPI ₁₉	CPI ₂₉	C ₁₉ : C ₂₉	
sarmat	590	1,0	1,9	0,2	
	1202	1,1	1,6	0,5	
	1312	1,4	1,3	0,1	
	1419	1,0	2,3	1,3	
	1618	1,0	1,9	0,01	
	1620	1,0	2,3	1,7	
	1670	1,3	1,6	0,1	
	1980	1,0	2,1	0,6	
	2138	1,2	1,2	0,3	
	2212	1,0	1,9	0,2	
	2366	1,3	1,6	0,1	
	2657	1,1	1,6	1,2	
	∅		1,1	1,8	0,6
	torton górny	2156	1,1	2,6	0,5
2258		1,1	3,0	0,8	
2362		1,5	2,1	0,3	
2384		1,1	2,1	0,5	
2549		1,1	1,3	0,8	
2572		1,1	1,8	0,5	
2598		1,0	2,3	0,5	
3442		1,1	0,5	0,4	
3651		1,2	1,8	0,2	
3859		1,0	1,4	0,9	
3955		1,1	1,4	0,5	
4049	0,9	0,9	1,5		
4149	1,0	1,2	0,8		
∅		1,1	1,7	0,6	
torton dolny	2433	0,8	0,8	1,1	
	2441	0,7	0,7	1,0	
	2603	1,3	0,9	0,8	
	2629	1,0	1,4	2,5	
	2675	1,0	1,1	0,5	
	2685	0,7	0,6	1,0	
	2976	0,9	1,1	1,0	
	2981	0,9	1,0	1,6	
	3015	1,0	0,8	2,1	
	3322	1,1	1,6	1,2	
4076	1,2	0,8	1,2		
∅		1,0	1,0	1,2	

pu cięższego w metanie i w substancji macierzystej maleje. Im dłużej trwa taki proces wydzielania metanu tym bardziej wartości $\delta^{13}C$ w obu substancjach zbliżają się do siebie. Wynika z tego wniosek, że im bardziej jest zaawansowany proces przeobrażania się substancji organicznej tym cięższy jest generowany z niej metan. Tak więc, różnicę między wartościami $\delta^{13}C$ metanu i substancji organicznej (kerogenu) można wykorzystać jako pewien wskaźnik stopnia przeobrażenia (dojrzałości) substancji organicznej. Podane przykłady frakcjonowania izotopowego węgla nie wyczerpują wszystkich wypadków, w których zachodzą zmiany stosunków ilościowych pomiędzy obu izotopami węgla.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA IZOTOPOWA WĘGLA W METANIE GAZÓW MIOCENSKICH

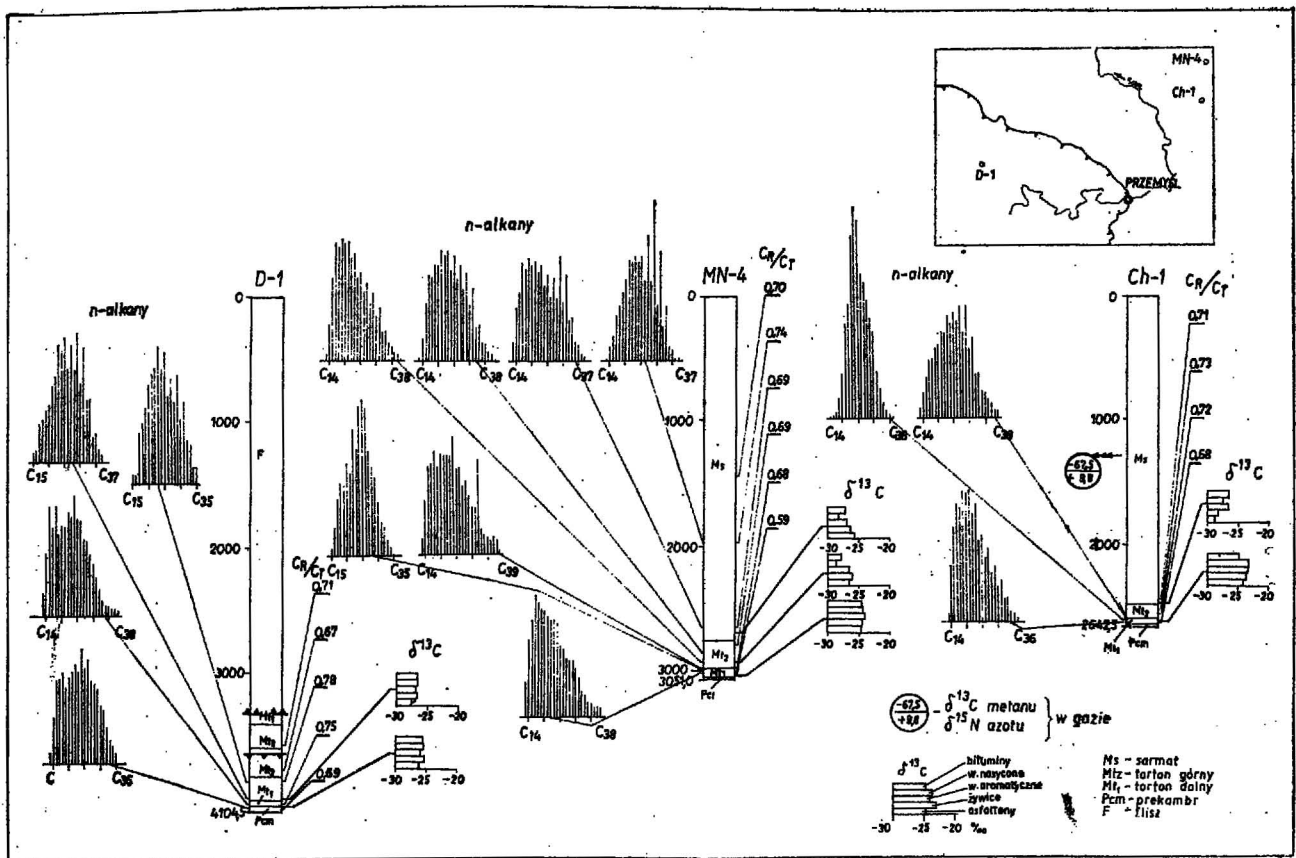
Metan wszystkich przebadanych złóż gazu ziemnego nawierconych w utworach miocenu zarówno wzdłuż granicy nasunięcia fliszu Karpat na miocen Przedgórz Karpat, jak również w strefie centralnej basenu miocenijskiego wykazuje bardzo jednolity charakter izotopowy. Jest to metan izotopowo lekki, a wartości $\delta^{13}C$ wahają się w dość wąskich granicach od -71,01 do -61,57‰. Szczegółowe dane o charakterystyce izotopowej węgla w metanie zestawiono w tab. I oraz przedstawiono na ryc. 1.

Poza szczegółowym badaniem charakterystyki izotopowej węgla w metanie, wykonano również informacyjne badania charakterystyki izotopowej wodoru w metanie i azotu występującego w tych gazach. Azot wykazuje dość dużą zmienność wartości $\delta^{15}N$ od -2 do +16,8‰, przy czym charakterystyka izotopowa azotu wydaje się być związana z lokalnymi warunkami akumulacji gazu (warunkami genezy i późniejszej migracji gazu do skał zbiornikowych). Wodór w metanie jest bardzo ubogi w deuter, gdyż wartości δD oznaczone w dwu próbkach gazu z dwu różnych złóż, wynoszą -138 i -198‰.

SUBSTANCJA ORGANICZNA ROZPROSZONA W UTWORACH MIOCENU

W utworach miocenu rozproszona substancja organiczna występuje zazwyczaj w ilościach nie przekraczających 1%. Zaznacza się dość wyraźne zróżnicowanie między tortonem dolnym a piętrami wyższymi miocenu, widoczne z zestawienia średnich wartości niektórych parametrów geochemicznych (tab. II). Ilustracją tej stabilności ogólnej charakterystyki geochemicznej rozproszonej substancji organicznej może być ryc. 2, przedstawiająca profile geochemiczne trzech najbardziej typowych odwiertów badanego regionu (8).

Jak z podanych danych wynika, rozproszona substancja organiczna miocenu ma dość duży stopień zaangażowania termicznego (C_R/C_T ok. 0,7), przy jednocześnie bardzo niskim stopniu dojrzałości bituminów w sarmacie i górnym (CPI n-alkanów w



Ryc. 2. Profile geochemiczne trzech typowych odwiertów, które przewierciły utwory miocenu.

Fig. 2. Geochemical sections of three typical boreholes which pierced by Miocene deposits.

przedziale $C_{17}-C_{25}$ powyżej 1 (wg van der Weide, 13) oraz wysokim w tertonie górnym (CPI ok. 0,9). Charakterystyczny jest przy tym dość duży udział węglowodorów w bituminach, dochodzący w tertonie dolnym do ponad 55%.

Zarówno w dystrybucji n-alkanów, występujących w składzie węglowodorów wydzielonych z ekstraktów bitumicznych (chloroformowych), jak również i w występowaniu węglowodorów izoprenoidowych zaobserwowano bardzo ciekawe prawidłowości. Wartość stosunku zawartości węglowodorów nieparzystych (CPI) nie jest jednolita w całym zakresie występujących tu n-alkanów. Dla zbadania tego zjawiska obliczono wskaźniki CPI dla dwu przedziałów: $C_{17}-C_{21}$ (jako CPI_{19}) oraz $C_{27}-C_{31}$ (jako CPI_{29}). Nie jest również jednolity stosunek ilościowy węglowodorów, występujących w obu wymienionych przedziałach.

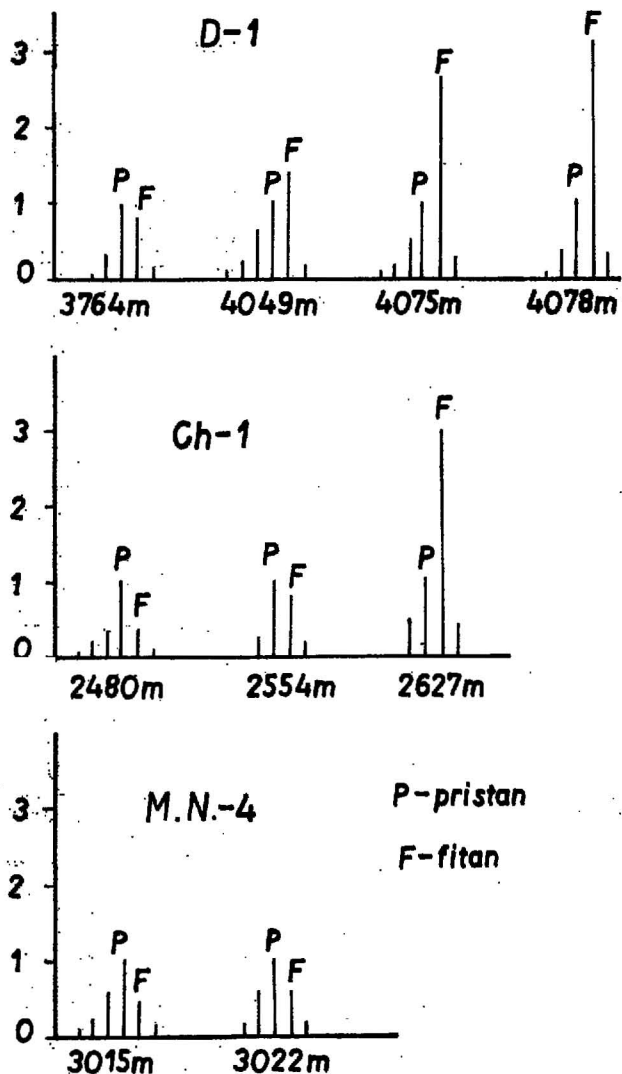
Z zestawienia danych cyfrowych (tab. III) wynika, że w przedziale węglowodorów lżejszych zachowana jest praktycznie równowaga ilościowa między węglowodorami o nieparzystej i parzystej liczbie atomów węgla (średnie wartości CPI_{19} wynoszą bowiem 1,1 dla sarmatu, 1,1 dla tertonu górnego i 1,0 dla tertonu dolnego). W przedziale węglowodorów cięższych, tj. $C_{27}-C_{31}$, równowagę między węglowodorami parzystymi i nieparzystymi daje się zaobserwować jedynie w bituminach tertonu dolnego ($CPI_{29} = 1,0$), natomiast w górnych piętrach miocenu brak jest takiej równowagi i przewaga węglowodorów nieparzystych nad parzystymi dochodzi do $CPI_{29} = 3,0$ (średnie wartości CPI_{29} wynoszą dla sarmatu 1,8, dla tertonu górnego 1,7). Nie stwierdzono ogólnej korelacji między wartością CPI_{29} a głębokością, jakkolwiek w niektórych przedziałach głębokości w tertonie górnym zaznacza się pewne zmniejszanie się wartości CPI_{29} ze wzrostem głębokości (tab. IV). W odwiertach tych występuje jednocześnie bardzo wyraźne zmniejszanie wartości CPI_{29} , a zarazem zwiększanie zawartości frakcji węglowodorów lżejszych ($C_{17}-C_{21}$) (ryc. 2).

Tabela IV
Zmienność dystrybucji n-alkanów w niektórych odwiertach

Piętro	Odwiert A			Odwiert B		
	głębokość	CPI_{29}	$C_{19} : C_{29}$	głębokość	CPI_{29}	$C_{19} : C_{29}$
sarmat	1980	2,1	0,6	1818	1,9	0,01
torton górny	2657	1,6	1,2	2362	2,1	0,3
				2572	1,8	0,5
torton dolny	2976	1,1	1,0	2675	1,1	0,5
	2981	1,0	1,6	2685	0,6	1,0
	3015	0,8	2,1			

N-alkany występujące w utworach tertonu dolnego bardzo wyraźnie różnią się od n-alkanów wyższych pięter miocenu przewyższaniem zawartości frakcji węglowodorów lżejszych ($C_{17}-C_{21}$) nad frakcją cięższą ($C_{27}-C_{31}$), co wyraża się wzrostem dwukrotnym stosunku obu frakcji $C_{19}:C_{29}$ od 0,6 w utworach sarmatu i tertonu górnego do 1,2 w tertonie dolnym. To zróżnicowanie n-alkanów, występujących w górnych piętrach miocenu, w porównaniu do n-alkanów z utworów tertonu dolnego, jest prawdopodobnie skutkiem zróżnicowania pierwotnej substancji organicznej wymienionych utworów. Zarówno niski stopień dojrzałości n-alkanów sarmatu i tertonu górnego, jak i przewaga w nich frakcji n-alkanów cięższych ($C_{27}-C_{31}$) mogą potwierdzać wyniki badań izotopowych rozproszonych substancji organicznej, sugerujące morskie pochodzenie pierwotnej substancji organicznej tertonu dolnego, a lądowe sarmatu i tertonu górnego.

Drugą ciekawą prawidłowością, zaobserwowaną w bituminach rozproszonych w utworach miocenu kilku odwiertów badanego regionu, jest zwiększanie się



Ryc. 3. Dystrybucja węglowodorów izoprenoidowych w substancji organicznej rozproszonej miocenu trzech wybranych odwiertów:

Fig. 3. Distribution of isoprenoid hydrocarbons in organic matter dispersed in the Miocene core material from three selected boreholes.

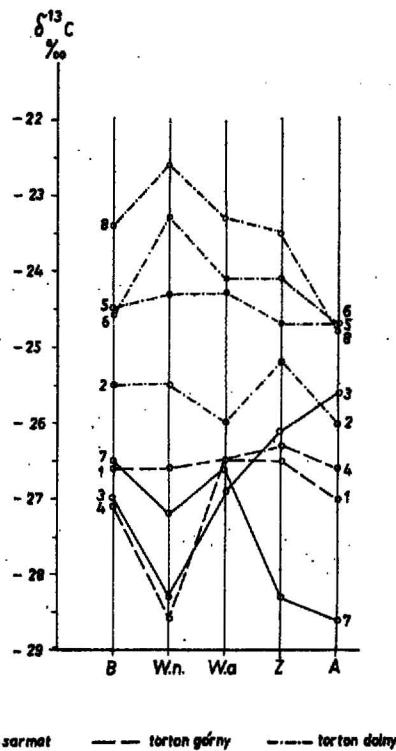
Tabela V

Charakterystyka węglowodorów izoprenoidowych w miocenie wybranych odwiertów

Odwiert A		Odwiert B		Odwiert C	
głębokość	pristan fitan	głębokość	pristan fitan	głębokość	pristan fitan
2480	2,7	3764	1,3	3015	2,2
2554	1,2	4049	0,7	3022	1,7
2627	0,3	4075	0,4		
		4078	0,3		

ilości fitanu w stosunku do pristanu z głębokością zalegania horyzontu, z którego pobrano próbki bituminów (tab. V, ryc. 3).

Oznaczona w naszych badaniach wartość stosunku pristan : fitan (0,3–3,6) waha się niemal w identycznych granicach w jakich wg S. P. Maksimowa i in. (9) występują one w bituminach chloroformowych miocenu i eocenu obszarów ZSRR, gdzie stwierdzono wahania wartości w granicach: 0,57–3,2.



B - bituminy, W.n. - węglowodory nasycone, Wa. - węglowodory aromatyczne, Z - żywica, A - asfalteny

Ryc. 4. Charakterystyka izotopowa węgla we frakcjach bituminów wydzielonych z utworów miocenu.

Fig. 4. Isotope characteristics of carbon from bitumen fractions separated from Miocene deposits.

CHARAKTERYSTYKA IZOTOPOWA BITUMINÓW W ROZPROSZONEJ SUBSTANCJI ORGANICZNEJ MIOCENU

Badania charakterystyki izotopowej węgla w bituminach i ich frakcji wykonano dla 4 wybranych odwiertów przewiercających utwory miocenu w SE części zapadliska przedkarpacciego, jak również utwory miocenu pod nasunięciem fliszu Karpat. Wybrane próbki reprezentowały praktycznie wszystkie piętra miocenu występujące w badanym regionie: sarmat, torton górny i torton dolny. Obok oznaczenia wartości $\delta^{13}C$ dla węgla sumarycznego substancji bitumicznej, wydzielono i oznaczono wartości $\delta^{13}C$ wydzielonych z tej substancji i frakcji węglowodorów nasyconych, węglowodorów aromatycznych, żywicy i asfaltenów (ryc. 4).

Wartości $\delta^{13}C$ węgla w bituminach (tab. VI) waha się w granicach od -27,6 do -23,4‰; w węglowodorach nasyconych od -28,6 do -22,6‰; w węglowodorach aromatycznych od -26,9 do -23,3‰; w żywicach od -26,3 do -23,5‰ i w asfaltenach od -28,6 do -24,7‰. Charakterystykę izotopową badanych bituminów i ich frakcji w poszczególnych piętrach miocenu przedstawia tab. VII. Na podkreślenie zasługuje fakt wyraźnego zwiększania się zawartości cięższego izotopu węgla w utworach tortonu dolnego.

WYNIKI DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ GEOCHEMICZNYCH

Zebrane w toku dotychczasowych badań informacje o charakterystyce geochemicznej i izotopowej gazów ziemnych i rozproszonej substancji organicznej występującej w utworach miocenu pozwalają na naszkicowanie wstępnego modelu genezy gazów ziemnych w zapadlisku przedkarpaccim i pod nasunięciem fliszu karpacciego. Najbardziej wartościowych informacji dostarczyły badania izotopowe węgla w metanie gazów ziemnych, a następnie kolejno bada-

Tabela VI

Charakterystyka izotopowa węgla w bituminach i ich frakcjach

Odwiercie głębokość	Wartość $\delta^{13}\text{C}$ w ‰				
	Bituminy	frakcje bituminów			
		węglow. nasycone	węgle aromatyczne	żywiece	asfalteny
MN-4 sarmat 2655—2661	-27,0	-28,3	-26,9	-26,1	-25,6
Ch-1 sarmat 2439—2483	-26,5	-27,2	-26,6	-28,3	-28,6
MN-4 torton górný 2920—2926	-27,6	-28,6	-26,5	-26,3	-26,6
D-1 torton górný 2998—4051	-26,6	-26,6	-26,5	-26,5	-27,0
Ch-1 torton dolny 2602—2608	-24,6	-23,3	-24,1	-24,1	-24,7
P-1 torton dolny 2674—2688	-23,4	-22,6	-23,3	-23,5	-24,8
MN-4 torton dolny 3012—3035	-24,5	-24,3	-24,3	-24,7	-24,7
D-1 torton dolny 4075—4078	-25,5	-25,5	-26,0	-25,2	-26,0

nia geochemiczne i izotopowe rozproszonej substancji organicznej.

Szczególną rolę we wnioskowaniu o warunkach genezy metanu przypisuje się frakcjonowaniu izotopowemu, zachodzącemu przy zmianie warunków fizycznych środowiska generacji, a zwłaszcza przy zmianie temperatury. Przyjmując, że generacja metanu odbywa się już w niskich temperaturach w procesie biochemicznym, w podwyższonych temperaturach w procesie termokatalitycznym względnie w temperaturach wysokich w procesie termicznej destrukcji, typ procesu generacji metanu odzwierciedla się w charakterystyce izotopowej węgla, wchodzącego w drobinę metanu. Odpowiednio też do narysowanego wyżej schematu kształtuje się rozpiętość między zawartością obu izotopów węgla w metanie i macierzystej substancji organicznej, co bardziej szczegółowo omówiono we wstępie.

Ze względu na wstępny, informacyjny charakter badań nie ma na razie dostatecznej ilości materiału analitycznego, dotyczącego charakterystyki izotopowej węgla w metanie i w rozproszonej substancji organicznej, aby możliwe było przeprowadzenie wnioskowskiej analizy geochemicznej warunków tworzenia się metanu w miocenie. Wnioski jakie z analizy dotychczasowych wyników badań wypływają mają charakter orientacyjny i tymczasowy. Niemniej uzyskane już teraz wyniki pozwalają na zmodyfikowanie poglądów na genezę gazów w miocenie.

Wysoka zawartość w gazach metanu izotopowo lekkiego (wartości $\delta^{13}\text{C}$ od -71,01 do -61,6‰, a właściwie do -66,3‰, gdyż wartość -61,6‰, stwierdzona tylko w metanie gazu ze złoża leżącego w dość dużej odległości (ok. 100 km) od obszaru objętego badaniami, wskazuje jednoznacznie na jego generację w niskich temperaturach. Ponieważ nie stwierdza się dużego zróżnicowania pionowego wartości $\delta^{13}\text{C}$ (przy różnicach na głębokości zalegania horyzontu gazonośnego ok. 2000 m, różnica wartości $\delta^{13}\text{C}$ nie przekracza 2‰) należy przypuszczać, że warunki generowania metanu były zbliżone dla gazów wszystkich horyzontów.

Należałoby przyjąć, że metan tworzył się w procesie termokatalitycznym niskotemperaturowym, bardzo zbliżonym do procesu biochemicznego. O ile dla gazów występujących w horyzoncie najpłytszym

Tabela VII

Ogólna charakterystyka izotopowa węgla (wartości $\delta^{13}\text{C}$) w bituminach rozproszonych miocenu

Piętro miocenu	Bituminy	węglow. nasycone	węglow. aromatyczne	żywiece	asfalteny
sarmat	-26,5	-27,2	-26,6	-26,1	-25,6
	do -27,0	do -28,3	do -26,9	do -28,3	do -28,6
orton	-26,6	-26,5	-26,5	-26,3	-26,6
	do -27,6	do -28,6	do -26,5	do -26,5	do -27,0
orton	-23,4	-22,6	-23,3	-23,5	-24,7
	do -25,5	do -25,5	do -26,0	do -25,2	do -24,8

(800—900 m) można dopuścić również prawdopodobieństwo generacji metanu w procesie biochemicznym, to dla gazów z horyzontów głębszych, zwłaszcza leżących poniżej 1000 m, należy przyjąć bezwzględnie generację metanu w procesie termokatalitycznym, ze zwróceniem szczególnej uwagi na niskie temperatury tego procesu.

Zróżnicowanie przestrzenne charakterystyki izotopowej metanu, wyrażonej w wartościach $\delta^{13}\text{C}$, pozwala przyjąć za prawdopodobne; umiejscowienie strefy generacji metanu w stosunkowo niewielkiej odległości od aktualnego miejsca występowania akumulacji gazu (małe zróżnicowanie wartości $\delta^{13}\text{C}$ metanu nie wskazuje na istnienie wpływu migracji o dalekim zasięgu). Gaz jest zatem gazem syngenezycznym z utworami miocenu, przy czym zasięg stref zasilania poszczególnych złóż nie jest zbyt duży.

Kierunki zmian w wartościach $\delta^{13}\text{C}$ metanu w gazach poszczególnych horyzontów sugerują istnienie głównego kierunku migracji gazu z południo-wschodu ku północo-zachodowi, z tendencją skierowywania się od strefy głębi basenu miocenijskiego ku granicy nasunięcia fliszu Karpat. Lokalne kierunki przemieszczania się gazu są jakby prostopadłe do kierunku poprzedniego i skierowane ku brzegowi nasunięcia fliszu. Należy tu zwrócić uwagę na fakt, że w górnych horyzontach zaznaczają się kierunki od środka basenu miocenijskiego pod nasunięcie fliszu, natomiast w horyzoncie najgłębszym, leżącym bezpośrednio nad podłożem prekambryjskim, kierunek ten jest odmienny, tj. spod nasunięcia fliszu ku jego brzegowi. Podobne kierunki zaznaczają się, jakkolwiek nie tak wyraźnie, biorąc pod uwagę kierunki zmian w stopniu izomeryzacji butanu (i/n butan).

W charakterystyce izotopowej azotu, występującego w gazach badanych w ilościach śladowych, zaznacza się bardzo duże zróżnicowanie wartości $\delta^{15}\text{N}$ (od -2 do +16,8‰). Z małej dotychczas liczby analiz izotopowych azotu trudno jest wyciągać szczegółowsze wnioski naświetlające warunki genezy i migracji gazów. Niemniej jednak z zaznaczającego się bardzo wyraźnie zróżnicowania charakterystyk izotopowych azotu w gazach poszczególnych złóż, a zarazem z istnienia pewnej korelacji między wartościami $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{15}\text{N}$, można wnosić o istnieniu wspólnych przyczyn tego zróżnicowania. Wiązać je można z różnicami w pierwotnej substancji organicznej, z różnicami w warunkach generacji gazu lub ze zróżnicowaniem wynikającym z migracji gazu.

Charakterystyka izotopowa substancji bitumicznej obejmuje bardzo małą liczbę próbek (4 odwierty), jednakże już dane analityczne, uzyskane w tej wstępnej fazie badań, dostarczają nowych danych o geochemii środowiska sedymentacyjnego miocenu. Zaobserwowano bardzo silne zróżnicowanie izotopowe węgla w bituminach i wydzielonych z nich frakcjach poszczególnych pięter miocenu. Bituminy i frakcje, pochodzące z utworów torton dolnego, są zawsze wyraźnie (ok. 2—3‰) izotopowo cięższe od bituminów wyższych pięter miocenu. Jedynym logicznym wytłumaczeniem tego zjawiska jest przyjęcie, że substancja organiczna występująca w tortonie dolnym pochodzi z innego środowiska niż substancja w tor-

tonie górnych i sarmacie. Duża zawartość izotopu cięższego węgla ^{13}C w tej substancji świadczyć może o jej morskim pochodzeniu, gdy lżejszą izotopowo substancję bitumiczną tortonu górnego i sarmatu należałoby wiązać ze środowiskiem lądowym lub morskim zasilanym substancją organiczną lądową. Mała jednak liczba danych analitycznych nie pozwala na stawianie zbyt pewnych wniosków.

Ten obraz warunków genezy gazu w utworach miocenu, nakreślony na podstawie geochemii izotopowej węgla w metanie i w bituminach rozproszonych, znajduje pełne potwierdzenie w pozostałych badaniach geochemicznych rozproszonej substancji organicznej. Bliższa charakterystyka *n*-alkanów wydzielonych z bituminów rozproszonych wydaje się potwierdzać niskie temperatury generacji węglowodorów, pomimo zanurzenia osadów na stosunkowo dużych głębokościach (rzędu 4000 m). Wskazuje na to wyraźnie ich niski stopień dojrzałości (CPI na ogół powyżej 1), zwłaszcza w utworach tortonu górnego i sarmatu.

W pewnej sprzeczności z powyższym stwierdzeniem jest stosunkowo wysoki stopień zaangażowania termicznego kerogenu ($C_R/C_T = \text{ok. } 0,7$). Wyjaśnienie tej pozornej sprzeczności leży w samej istocie procesu oddziaływania temperatury na różnego typu substancję organiczną. Okazuje się bowiem, że zależnie od typu substancji macierzystej (pierwotnej), tj. zależnie od typu struktury związków organicznych tworzących te substancje, ich reaktywność w danych warunkach temperaturowych jest różna. Ligninowo-humusowe substancje pochodzenia lądowego, zawierające układy pierścieniowe, osiągają już w niższych temperaturach ten sam stopień zaangażowania termicznego (względnie stopień uwęglenia), jaki osiąga substancja organiczna (kerogen) zawierająca układy lipidowo-alifatyczno-cykliczne sapropelowe pochodzenia morskiego w temperaturach wyższych (3). A więc, substancja organiczna pochodzenia lądowego wcześniej osiąga wysoki stopień uwęglenia niż substancja pochodzenia morskiego.

Wysoka wartość C_R/C_T , oznaczona dla kerogenu z utworów miocenu zapadliska przedkarpackiego i pod nasunięciem fliszu Karpat, nie świadczy zatem o wysokich temperaturach, jakie miałyby działać na te osady. Wskazuje ona tylko, że substancja organiczna miocenu osiągnęła taki stan przeobrażeń, jaki wynika z jej charakterystyki chemicznej dla danej temperatury i okresu przez jaki temperatura ta działała na tę substancję. Ponieważ, jak to wynika z cytowanych poprzednio wyników badań geochemicznych *n*-alkanów, rozproszona substancja organiczna miocenu wykazuje cechy typowe dla substancji organicznej pochodzenia lądowego również i ten argument, tj. wskaźnik C_R/C_T , wydaje się potwierdzać tezę o niskich temperaturach generacji metanu w miocenie.

Potwierdzenie faktu niskich temperatur, jakie działały na substancje organiczne w utworach miocenu generującego metan między Rzeszowem a Przemysłem, na co wskazują przeprowadzone dotychczas badania geochemiczne, wymaga dalszych bardziej szczegółowych badań. Wydaje się, że w poszukiwaniu potwierdzenia tego dość istotną rolę może odegrać uwzględnienie zaburzenia pola cieplnego Ziemi obserwowane w strefach subdukcji, z jaką mamy prawdopodobnie do czynienia w badanym regionie, i związanego z tym bardzo wydatnego obniżenia temperatur (12).

Prof. dr inż. Jacek Głogoczowski
Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa
31-503 Kraków
ul. Lubicz 25a

LITERATURA

1. Aleksiejew F. A. — Osnovy priamych geochemicznych metodow poiskow nieftianych i gazowych miestorożdienij. WNIJJaGG, Moskwa 1967.

2. Aleksiejew F. A., Gottich R. P., Lebiedijew W. S. — Ispolzowanije jadiernych metodow w nieftiegazowej gieologii. Moskwa, 1973.
3. Correia M., Connan J. — Analyses physico-chimiques et observations microscopique de la matiere organique de schistes bitumineux. Advances in Organic Geochemistry. Paris, 1973.
4. Galimow E. M. — Die Isotopezusammensetzung des Kohlenstoffs in den Gasen der Erdkruste. Z. f. angew. Geol. 1969, nr 15.
5. Galimow E. M. — Izotopy ugleroda w nieftiegazowej gieologii. Moskwa, 1973.
6. Głogoczowski J. J., Zuk W. — Geochemia izotopowa węgla i azotu rozproszonej substancji organicznej oraz gazów ziemnych dla naświetlenia związków genetycznych między substancją organiczną a gazami oraz próba wskazania kierunków migracji gazów w miocenie. Zadania 01.05. e problemu węzłowego 0111. Arch. IN, 1975.
7. Jermakow W. I. — Razpriedelenije izomerow butana w prirodnych gazach siewiernogo Kawkaza. DAN ZSRR, 1966, t. 166, nr 5.
8. Karpiński T. — Ogólna charakterystyka geochemiczna rozproszonej substancji organicznej. Zadania 01.05. e problemu węzłowego 0111. Arch. IN, 1975.
9. Maksimow S. P., Botniewa T. A. et al. — Genetic criteria for comparison of oil with organic matter. Advances in Organic Geochemistry. Paris, 1973.
10. May F., Freund W., Müller E. P. — Modellversuche über Isotopenfraktionierung von Erdgaskomponenten während der Migration. Z. f. angew. Geol., 1968, 14.
11. Rieznikow A. N. — O geochemiczeskom znaczenji sootnoszenija *n*-butana i izobutana w niezadanych gazach. Gieol. Nieft. Gaz., 1969, nr 4.
12. Szadeczky-Kardoss E. — Die chemische Zusammensetzung der natürlichen Kohlenwasserstoffen und die geologische Struktur. VII Konferenz. Geochemische. Budapest, 1973.
13. Van der Weide B. N. — Analyse geochemique organique. Instrukcja SNPA, Pau, 1969.
14. Wassojewicz N. B., Korczagina Ju. J., Wysockij J. W. — Główna faza nieftieobrazowanija. Wiestn. Uniw. sier. gieol. 1969, nr 6.

SUMMARY

Miocene deposits of SE Poland were studied using complex geochemical methods involving all available techniques of organic and isotopic geochemistry. The studies made it possible a more precise reconstruction of the gases occurring in these deposits.

A high content of isotopically-light methane in these gases (values $\delta^{13}\text{C}$ ranging from $-71,01\%$ to $-61,6\%$) almost equivocally indicates that methane originated at low temperatures. There is no greater differentiation of the values $\delta^{13}\text{C}$ in the vertical so it may be assumed that the conditions of origin of these gases were similar in all the gas-bearing horizons.

Small spatial variability in isotope features of methane indicates that the zone of generation of methane was situated relatively close to the zone of its actual accumulation. It follows that this gas is syngenetic with Miocene deposits and that distances between zones of supply and accumulation are not large.

Trends of changes in isotopic characteristics of methane suggest an existence of a general direction of migration of this gas from south-east to north west with some trend to migration from deep zone of the Miocene basin towards the boundary of overthrust of the Carpathian Flysch. Similar but somewhat less clear trends are marked in degree of isomerization of butane.

Isotopic characteristics of nitrogen usually present in these gases in trace amounts display a clear dif-

ferentiation depending on individual gas deposit. Differences in values $\delta^{15}\text{N}$ between deposits approach 20%. The data concerning isotopic characteristics of nitrogen are, however, too scarce for drawing any more detailed conclusions.

The data on isotopic characteristics of carbon present in bitumens, although still scarce, supplied some new data on geochemistry of sedimentary environment of the Miocene. A marked enrichment of bitumens from the Lower Tortonian in heavier carbon isotope ^{13}C indicates that the organic matter present in these deposits is derived from another environment than the organic matter of the Sarmatian and Upper Tortonian. It may be assumed that this differentiation reflects marine origin of parent material of Lower Tortonian bitumens (sapropel) and terrestrial (lignite-humus) origin of organic matter of the Sarmatian and Upper Tortonian.

This image based on the data concerning carbon isotopes is fully supported by the results of geochemical studies on dispersed organic matter. Detailed characteristics of *n*-alkanes seems to confirm that temperatures of generation of hydrocarbons were low despite of the fact that Miocene deposits were subsided to great depths (4000 m). This is indicated by a high value of maturity index (CPI) of *n*-alkanes. At the same time quantitative predominance of heavier *n*-alkanes (C_{17} — C_{21}) on lighter ones (C_{17} — C_{21}) and their distribution indicate the lignite-humus type of parent matter of bitumens present in younger Miocene strata.

The studies have shown high values of degree of thermal involvement of kerogen (C_R/C_T equal about 0.7 which may indicate action of high temperatures of the organic matter. Taking into account the type or organic matter present in younger Miocene strata (humus-lignite matter of terrestrial origin they also confirm relatively low temperatures acting on organic matter of the Miocene in that region. Thus, also the C_R/C_T data also confirm the thesis on low-temperature origin of methane from the Miocene deposits.

РЕЗЮМЕ

Были проведены комплексные геохимические исследования миоценовых пород юго-восточной части Польши с применением методов органической и изотопной геохимии. В итоге проведенных исследований были уточнены взгляды на происхождение газов в миоцене.

Высокое содержание легкого изотопа метана в этих газах ($\delta^{13}\text{C}$ от -71.01% до -61.6%) является прямым показателем процесса генерации в сравнительно низких температурах. В исследованных газах не наблюдалась большая дифференцированность величины $\delta^{13}\text{C}$ по вертикали и поэтому следует предполагать, что условия генерации метана в газах всех газоносных горизонтов были сходные.

Незначительные пространственные колебания изотопной характеристики метана позволяет заклю-

чить, что зона генерации метана располагалась вероятно на небольшом расстоянии от современных мест аккумуляции газа. Следовательно, этот газ сингенетический с миоценовыми отложениями, причем расстояния зон питания от отдельных месторождений не слишком большие.

Направления изменений изотопной характеристики метана определяют общие направления миграции газа с юго-востока на северо-запад, причем проявлялась направленность газа с глубинной зоны миоценового бассейна к границе надвига карпатского флиша. Сходные направления, хотя и менее отчетливые, намечаются в степени изомеризации бутана.

В изотопной характеристике азота в исследованных газах проявляются четкие различия по отдельным месторождениям. Расхождения в значениях $\delta^{15}\text{N}$ достигают 20%. Однако, вследствие небольшого количества данных по изотопной характеристике азота в настоящее время нет возможности сделать более детальные заключения.

Изотопная характеристика углерода в битуминозном веществе, составленная пока-еще по небольшому числу образцов, доставила все-таки новые данные по геохимии среды миоценового осадконакопления. Явное обогащение бутиминозного вещества в нижнем тортоне изотопом углерода ^{13}C показывает, что органическое вещество в породах этого возраста имеет другое происхождение по сравнению с органическим веществом сармата и верхнего тортона. Можно предполагать, что это различие отражает морское происхождение (сапропель) материнского вещества нижнетортонских битумов и континентальное происхождение (лигнинно-гумусная материя) органического вещества сармата и верхнего тортона.

Предположения составленные на основании изотопной характеристики углерода подтверждаются остальными геохимическими анализами рассеянного органического вещества. В частности, характеристика *n*-алканов дополнительно подтверждает низкие температуры генерации углеводородов, несмотря на погружение миоценовых пород на большие глубины (4000 м). Одновременно количественное преобладание тяжелых *n*-алканов (C_{17} — C_{21}) над легкими (C_{17} — C_{21}) и характер их распределения являются показателем лигнинно-гумусного материнского вещества битумов в верхних горизонтах миоцена.

Выявленная высокая степень термического изменения керогена (C_R/C_T около 0,7), свидетельствующая как-будто о воздействии высоких температур на органическое вещество, при учете типа органического вещества в верхних горизонтах миоцена (лигнинно-гумусное вещество континентального происхождения), тоже подтверждает относительно низкие температуры, действовавшие на органическое вещество в миоцене данного региона. Итак, этот факт (C_R/C_T) также может быть показателем низких температур генерации метана в миоцене.