

Potencjał węglowodorowy skał macierzystych i geneza gazu ziemnego akumulowanego w utworach miocenu zapadliska przedkarpackiego w strefie Rzeszowa

Maciej J. Kotarba*, Dariusz Więclaw*, Paweł Kosakowski*, Adam Kowalski*

Hydrocarbon potential of source rocks and origin of natural gases accumulated in Miocene strata of the Carpathian Foredeep in Rzeszów area. Prz. Geol., 53: 67–76.

Summary. In the autochthonous Upper Badenian and Lower Sarmatian strata of the Carpathian Foredeep in the Rzeszów area the total organic carbon (TOC) contents vary from 0.02 to 1.26 wt. % (average 0.64 wt. %). Geochemical studies on the dispersed organic matter demonstrated the presence of gas-prone type III (humic) kerogen with small admixtures of algal type II kerogen. At depths less than 2,500 metres the organic matter is immature, thus microbial processes predominated. Methane concentration in natural gases accumulated within Miocene strata usually exceeded 94 vol. % and was generated by microbial reduction of carbon dioxide. Microbial methane was generated mainly during deposition of autochthonous Miocene sediments, but it is possible that this process continues today on a small scale. Higher gaseous hydrocarbons (mainly ethane and propane), which are usually minor constituents (concentrations less than 0.4 vol. %), were generated during diagenetic processes and at the initial stage of the low-temperature thermogenic processes. The slight changes in the geochemical indices of dispersed organic matter and isotope ratios of natural gases with depth are evidence of the homogeneity of deposition of humic organic matter in shallow marine basin during the Late Badenian and the Early Sarmatian and the fact that similar gas generation conditions can be found in the Miocene sequence. Generation and accumulation of microbial methane and the formation and charging multiple stacked reservoirs within the autochthonous Miocene strata, e.g., Palikówka, Jasionka, Stobierna and Terliczka deposits, was facilitated by rhythmic and cyclic deposition of clays and sands and their very high sedimentation rate.

Key words: Carpathian Foredeep, autochthonous Miocene, organic matter, hydrocarbon potential, methane, gas origin, microbial processes, organic geochemistry, stable isotopes

W polskiej części zapadliska od roku 1945 do tej pory odkryto ponad 70 złóż gaz ziemnego o całkowitych zasobach (obejmujących dotychczasowe wydobycie oraz pozostałe udokumentowane zasoby) ponad 200 mld m³. W rejonie Rzeszowa począwszy od lat 60. ubiegłego wieku w utworach miocenu autochtonicznego zapadliska przedkarpackiego odkryto wiele złóż gazu ziemnego: Albigowa, Krasne, Czarna Sędziszowska, Rzeszów, Kielanówka, Ocieka, Zalesie, Palikówka, Jasionka, Stobierna i Terliczka. Celem podjętych badań geochemicznych jest określenie zawartości, typu genetycznego, stopnia przeobrażenia i potencjału węglowodorowego rozproszonej substancji organicznej oraz wyjaśnienie genezy i mechanizmów procesów generowania gazu ziemnego występującego w utworach miocenu autochtonicznego w zewnętrznej części zapadliska przedkarpackiego w tym rejonie.

Badania geochemiczne kopalnej substancji organicznej w utworach miocenu autochtonicznego zapadliska przedkarpackiego i oceny jej potencjału węglowodorowego były prowadzone w latach ubiegłych przez Kotarbę i in. (1987, 1998a, b), a gazu ziemnego przez Głogoczowskiego (1976), Calikowskiego (1983) oraz Kotarbę (1992, 1998; Kotarba i in., 1987, 1998a).

Zarys budowy geologicznej

Zapadlisko przedkarpackie jest jednym z największych basenów sedymentacyjnych w Europie środkowej. Dzieli się ono na baseny: zewnętrzny i wewnętrzny (np. Ney i in., 1974; Oszczytko, 1997). Formowanie się zewnętrznego basenu mioceńskiego polskiej części zapadliska wiąże się z fazowym przemieszczaniem ku północy orogenu fliszowego na przedpole platformowe zajmowane przez kolejne

pokrywy molas badenu i sarmatu dolnego (np. Kotlarezyk, 1988; Oszczytko, 1996, 1997; Krzywiec, 2001).

Na omawianym obszarze (ryc. 1) miocen autochtoniczny reprezentują utwory badenu górnego i sarmatu dolnego o miąższościach odpowiednio od 50 do 900 m i od 1500 do 2200 m. Zasadniczo badany obszar pokrywa się z tzw. dolnobadeńską wyspą rzeszowską (Błaszczynska, 1963) i praktycznie nie występują tutaj utwory dolnego i środkowego badenu (Błaszczynska, 1963; Ney i in., 1974).

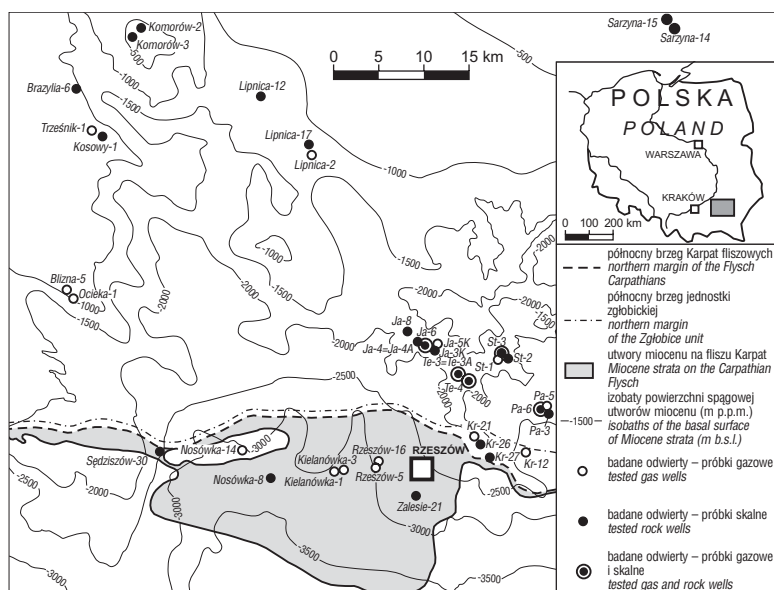
Zarówno utwory górnego badenu, jak i dolnego sarmatu są reprezentowane przez piaskowce i iłowce, głównie facji deltowej (Karnkowski, 1989). Tempo sedymentacji utworów górnego badenu wynosiło maksymalnie 1500 m/mln lat, a dolnego sarmatu maksymalnie 5000 m/mln lat. Głębokość morza w badenie wynosiła 150–200 m, a maksymalnie 300 m. Natomiast w sarmacie dno morskie znajdowało się początkowo na głęb. 30–50 m, a następnie ulegało spłyceniu do ok. 10 m (Czepiec & Kotarba, 1998).

Na badanym obszarze utwory miocenu tworzą również duży płat erozyjny tzw. „zatoki rzeszowskiej” zalegający na utworach fliszowych (ryc. 1). Płat ten stanowi fragment basenu posttektonicznego, nieznacznie zdeformowanego po dolnym sarmacie (Kotarba, 1973; Oszczytko, 1995).

Materiał próbkowy i metodyka badań geochemicznych

Do geochemicznych badań analitycznych rozproszonej substancji organicznej pobrano 196 próbek rdzeniowych iłowców i mułowców, w tym: 31 próbek z utworów górnego badenu z odwiertów: Nosówka-8, Sarzyna-14, -15 oraz Sędziszów-30 i 165 próbek z utworów dolnego sarmatu z odwiertów: Brazylia-6, Jasionka-3K, -4, -6, -8, Komorów-2, -3, Kosowy-1, Krasne-26, -27, Lipnica-12, -17, Palikówka-3, -6, Stobierna-2, -3, Terliczka-3, -3A, -4 oraz Zalesie-21. Ogólnie opróbowano profile 24 odwiertów (ryc. 1).

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków



Próbki gazu ziemnego pobierano wyłącznie z głowicy odwiertu do metalowych zbiorników o pojemności 1 lub 2 dm³. Próbki gazu ziemnego z utworów sarmatu dolnego do badań składu cząsteczkowego i izotopowego pobrano w odwiertach Jasionka-4A, -5K, Terliczka-3, -3A, -4, Palikówka-5, -6, Stobierna-1, -3 oraz z utworów badenu górnego w odwiercie Rzeszów-5.

Do interpretacji genetycznej wykorzystano również wcześniej opublikowane wyniki badań składu cząsteczkowego i izotopowego próbek gazu ziemnego (Kotarba i in., 1998a) pobranych z utworów sarmatu dolnego w odwiertach Blizna-5, Krasne-12, -21, Lipnica-2, Ocieka-1 i Trześnik-1 oraz z utworów badenu górnego w odwiertach Kielanówka-1, -3, Nosówka-14 i Rzeszów-16 (ryc. 1).

Badania pirolityczne wykonano za pomocą analizatora Rock-Eval II. Aparat ten i zasady pomiaru zostały szczegółowo opisane m.in. w pracy Kotarby i Szafrana (1985). Ekstrakcję bituminów ze skały prowadzono za pomocą aparatu Soxhleta używając jako czynnik ekstrahujący mieszaninę dichlorometan-metanol (93 : 7 obj.). Asfalteny wydzielono z bituminów przez wytrącanie w heksanie; otrzymane malteny rozdzielono na frakcje węglowodorów nasyconych, węglowodorów aromatycznych i żywicy 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.). Węglowodory nasycone C₁₁₊ (n-alkany i izoprenoidy) zostały rozdzielone na chromatografii gazowej Hewlett Packard 5890 Seria II z kolumną kapilarną 25 m x 0,32 mm wypełnioną fazą stacjonarną HP-1 (methyl silicone gum). Kolumna była termostatowana od 110 do 310°C przy liniowym tempie wzrostu temperatury 5°C/min.

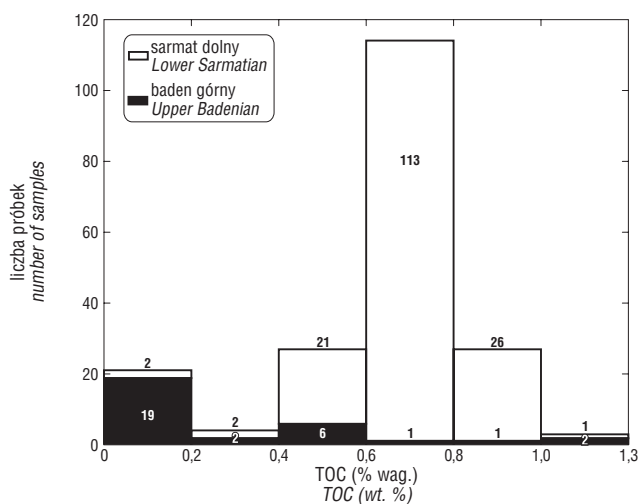
Analizę składu trwałych izotopów węgla i wodoru wykonano za pomocą spektrometrów masowych Finnigan Delta Plus, Micromass MM 602C i MI-1201. Wyniki analiz trwałych izotopów węgla są podawane w konotacji względem wzorca PDB, a trwałych izotopów wodoru względem wzorca SMOW. Dokładność pomiaru δ¹³C wynosiła ±0,2‰, a δD ±3‰.

Pomiar składu trwałych izotopów węgla w bituminach, ich poszczególnych frakcjach i kerogenie przeprowadzono metodą ampułkową według Sofera (1980) na spektrometrze masowym MI-1201 lub „on-line” na aparacie Finnigan Delta Plus sprzęgniętym z analizatorem elementarnym Carlo Erba 1108 EA.

Skład cząsteczkowy gazu ziemnego badano za pomocą zestawu kolumn na chromatografach gazowych Helwett Packard 5890, Chrom-5 i Chrom-41 wyposażonych w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) lub ciepłoprzewodnościowy (TCD).

Charakterystyka geochemiczna rozproszonej substancji organicznej

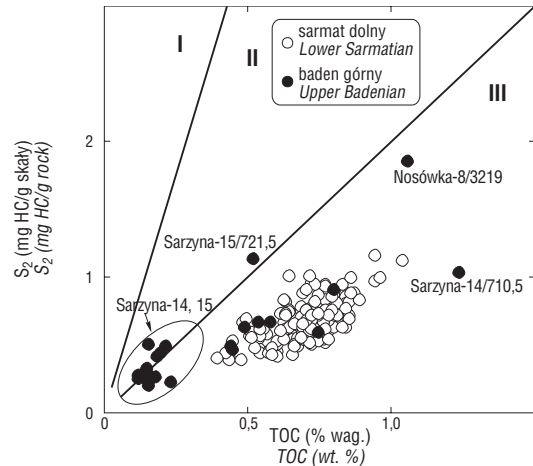
Uwarunkowania genetyczne środowiska depozycji substancji organicznej charakteryzują następujące parametry i wskaźniki: wodorowy (HI) i tlenowy (OI) z metody Rock-Eval, dystrybucja n-alkanów i izoprenoidów, skład trwałych izotopów węgla w kerogenie, bituminach i ich frakcjach (węglowodory nasycone, węglowodory aromatyczne, żywice i asfalteny). Do oceny stopnia przeobrażenia substancji organicznej służą wskaźnik T_{max} (Rock-Eval) oraz refleksyjność wirtynitu. Wyniki analiz pirolitycznych Rock-Eval umożliwiają wstępną ocenę geochemiczną rozproszonej substancji organicznej zawartej w utworach autochtonicznych miocenu. W utworach górnego badenu w strefie Rzeszowa całkowita zawartość węgla organicznego (TOC) zmienia się od 0,02 do 1,26% wag. (średnia 0,31% wag.), a w utwo-



Ryc. 2. Histogram zawartości węgla organicznego
Fig. 2. Histogram of total organic carbon content

rach dolnego sarmatu od 0,02 do 1,05% wag. (średnia 0,70% wag.) (tab. 1). Statystyczny rozkład zawartości TOC w utworach miocenu podano na ryc. 2. Według Dickeya i Hunta (1972) utwory drobnoklastyczne zawierające ponad 0,5% wag. TOC są uważane za potencjalną skałę macierzystą. Wartości TOC, w utworach górnego badenu i dolnego sarmatu, a także ich rozkład przestrzenny i głębokościowy (ryc. 3A) nie wykazują zróżnicowania, co świadczy o podobnych warunkach depozycji substancji organicznej w całym badanym profilu autochtonicznych utworów miocenu zapadliska przedkarpackiego.

Korelacje wskaźników otrzymanych z analizy Rock-Eval: S_2 i TOC (ryc. 4) oraz HI i T_{max} (ryc. 5) świadczą o dominacji lądowej substancji organicznej (kerogen typu III) w całym profilu morskich, molasowych utworów miocenu. Substancja ta składa się głównie z macerałów grupy wityrynytu i nie ma macerałów grupy liptynytu (Kotarba i in., 1998b), co potwierdza jej kontynentalny charakter. Ponadto na ten sam typ genetyczny wskazują wyniki analizy elementarnej makroskopowych szczątków organicznych znalezionych w utworach miocenu autochtonicznego (Kotarba i in., 1987). Do płytkiego morza w górnym badenie, a szczególnie w dolnym sarmacie następował intensywny dopływ materiału okrucowego z otaczającego je lądu oraz wysp, głównie poprzez system rzeczny, stąd utwory tego wieku mają głównie genezę deltową (Karnkowski, 1989). Lądowa (humusowa) rozproszona substancja organiczna w drobnoklastycznych skałach macierzystych (iłowce/mułowce) może mieć zdolność do generowania i ekspulsji węglowodorów ciekłych, gdy wartości wskaźnika wodorowego (HI) są większe od 200 (Hunt, 1991). W analizowanych utworach miocenijskich substancja organiczna w profilu utworów górnego badenu odwiertów Sarzyna-14 i -15 przekracza tę wartość wskaźnika wodorowego (ryc. 3B, 5), co może sugerować obecność niewielkiej składowej prekursorów algowych (morskich lub jeziornych) w składzie wyjściowej materii organicznej. Bardziej prawdopodobne wydaje się jednak obecność macerałów kerogenu III typu wzbogaconych w wodór. Brak zmienności wartości wskaźnika wodorowego z głębokością w pozostałych profilach odwiertów (ryc. 3B) świadczy o podobnych warunkach depozycji materii organicznej i jej zbliżonym potencjale

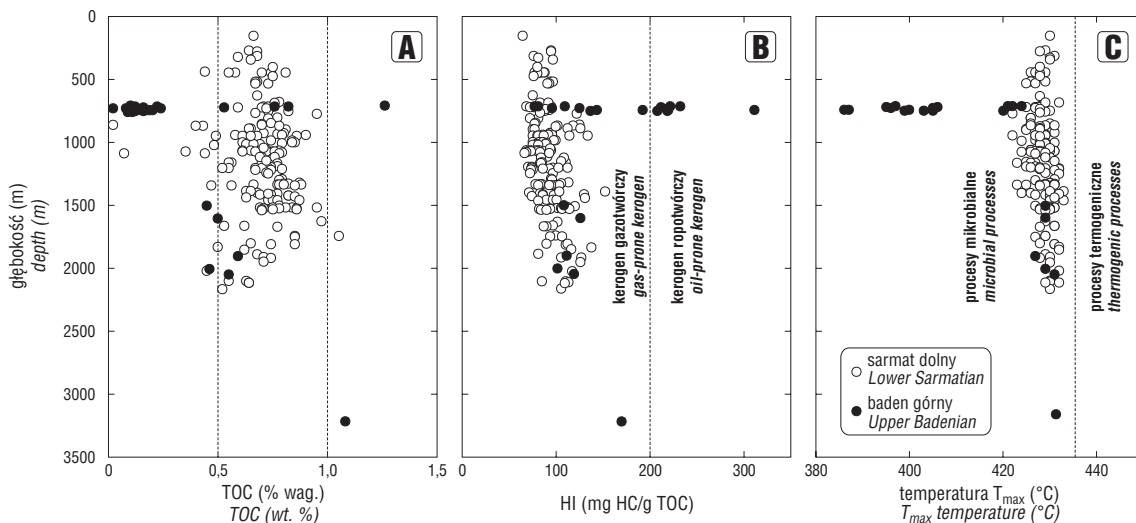


Ryc. 4. Określenie typu kerogenu na podstawie zależności zawartości węglowodorów rezydualnych (S_2) i całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC). Przebieg granic typów kerogenu wg Langforda & Blanc-Vallerona (1990)

Fig. 4. Determining kerogen type in terms of residual hydrocarbon potential (S_2) and total organic carbon (TOC) according to the categories of Langford & Blanc-Valleron (1990)

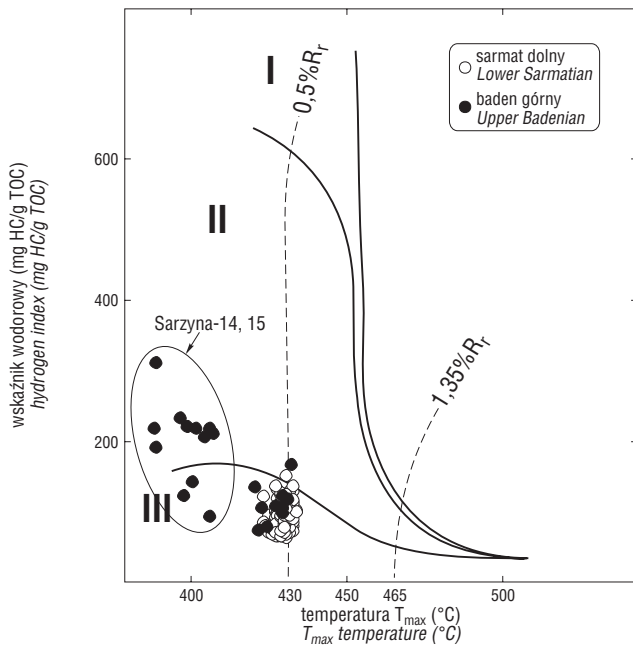
węglowodorowym w całym profilu utworów miocenu autochtonicznego.

Badane próbki utworów miocenijskich charakteryzują się wartościami temperatury T_{max} (Rock-Eval) poniżej 435°C (ryc. 3C, 5), co dla lądowej substancji organicznej wskazuje, że nie uległa ona jeszcze przeobrażeniom termicznym. Wyniki pojedynczych oznaczeń refleksyjności wityrynytu z utworów górnego badenu z profilu odwiertu Sarzyna-14 wynoszą 0,31% (głęb. 710,5 m) oraz z profilu odwiertu Sarzyna-15 — 0,32% (głęb. 716,5 i 721,5 m). Podobne wartości tego wskaźnika stwierdzono w innych profilach miocenu zapadliska przedkarpackiego (Kotarba i in., 1998b). Takie wartości wskaźników T_{max} i R_r oraz brak zmienności wartości T_{max} z głębokością (ryc. 3C) wskazują, że do głęb. ok. 2500 m substancja organiczna zawarta w autochtonicznych utworach miocenu jest nieprzeobrażona i mogła generować prawie wyłącznie metan mikrobialny. Dopiero poniżej tej głębokości może występować początkowa faza niskotemperaturowych procesów termo-



Ryc. 3. Rozkład głębokościowy (A) zawartości węgla organicznego, (B) wskaźnika wodorowego, oraz (C) temperatury maksymalnej
Fig. 3. Depth distribution of (A) total organic carbon, (B) hydrogen index, and (C) T_{max} temperature

genicznych. Większość badanych *n*-alkanów i izoprenoidów ze skał miocénskich wykazuje wyraźną dominację



Ryc. 5. Korelacja pomiędzy wskaźnikiem wodorowym a temperaturą T_{max} . Krzywe przeobrażenia poszczególnych typów kerogenu i zakresy dojrzałości termicznej wg Espitalie i in. (1985)
Fig. 5. Hydrogen index vs. T_{max} temperature. Maturation paths for individual kerogens after Espitalie et al. (1985)

węglowodorów długołańcuchowych i zwiększoną koncentrację węglowodorów nieparzystowęglowych w przedziale C_{25} – C_{31} (tab. 1). Tego typu cechy są wskaźnikami lądowego pochodzenia substancji organicznej i jej nieznacznego przeobrażenia. Tylko w próbce Sarżyna-15/716,5 dominują węglowodory krótkołańcuchowe, co może być spowodowane obecnością morskiej substancji organicznej. Wartości wskaźnika $Pr/n-C_{17}$ są zazwyczaj znacznie wyższe od 1 (tab. 1), co jest typowe dla środowiska lądowego, a wartości wskaźnika Pr/Ph w większości przypadków niższe od 0,5 wskazują na redukcyjne środowisko depozycji (Didyk i in., 1978). We wszystkich próbkach pobranych z utworów dolnego sarmatu oraz w większości próbek pobranych z utworów górnego badenu stwierdzono obecność silnie rozgałęzionego izoprenoidu C_{25} [2,6,10,14-tetrametyl-7-(3-metylopentyl)pentadekan] (*high branched isoprenoid*, HBI), który w pracach np. ten Havena i in. (1993) oraz Köstera i in. (1998) został udokumentowany w warstwach menilitowych Karpat fliszowych. Występuje on bezpośrednio za węglowodorem $n-C_{21}$ i został rozpoznany jako znacznik obecności okrzemek (diatomitów) (Sinninghe Damste i in., 1993). W utworach dolnego sarmatu wschodniej części zapadliska przedkarpackiego stwierdzono ich obecność (I. Czepiec — inf. ustna). Skład trwałych izotopów węgla substancji organicznej skał miocénskich zmienia się w następujących przedziałach: (tab. 2, ryc. 6): bituminy od $-28,4$ do $-22,3\%$, węglowodory nasycone od $-29,6$ do $-24,2\%$, węglowodory aromatyczne od $-28,4$ do

Tab.1. Charakterystyka geochemiczna i potencjał węglowodorowy utworów miocenu autochtonicznego w oparciu o wyniki analizy Rock-Eval oraz dystrybucji *n*-alkanów i izoprenoidów

Table 1. Geochemical characteristics and hydrocarbon potential of autochthonous Miocene strata according to Rock-Eval results and indices calculated from distribution of the *n*-alkanes and isoprenoids

| Stratygrafia Stratigraphy | Sarmat dolny Lower Sarmatian | Liczba próbek Samples | Baden górny Upper Badenian | Liczba próbek Samples | Miocen Miocene | Liczba próbek Samples |
|--|---------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| TOC (% wag.) | 0,02–1,05 śr. 0,70 | 165 (20) | 0,02–1,26 śr. 0,31 | 31 (4) | 0,02–1,26 śr. 0,64 | 196 (24) |
| T_{max} (°C) | 422–433 śr. 429 | 163 | 386–432 śr. 410 | 22 | 386–433 śr. 426 | 185 |
| S_2 (mg HC/g skały) | 0,39–1,16 śr. 0,66 | 163 | 0,20–1,84 śr. 0,47 | 22 | 0,20–1,84 śr. 0,65 | 185 |
| PI | 0,01–0,35 śr. 0,06 | 163 | 0,03–0,22 śr. 0,13 | 22 | 0,01–0,35 śr. 0,07 | 185 |
| HI (mg HC/g TOC) | 65–153 śr. 94 | 163 | 78–313 śr. 162 | 22 | 65–313 śr. 102 | 185 |
| OI (mg CO_2 /g TOC) | 7–404 śr. 163 | 163 | 31–231 śr. 101 | 22 | 7–404 śr. 170 | 185 |
| $CPI_{(17-31)}$ | 0,68–2,05 śr. 1,42 | 13 | 1,32–3,64 śr. 2,06 | 8 | 0,68–3,64 śr. 1,69 | 21 |
| $CPI_{(17-23)}$ | 0,62–1,23 śr. 1,05 | 13 | 0,95–2,00 śr. 1,28 | 8 | 0,62–2,00 śr. 1,14 | 21 |
| $CPI_{(25-31)}$ | 0,66–2,61 śr. 1,79 | 13 | 1,52–4,62 śr. 2,72 | 8 | 0,66–4,62 śr. 2,15 | 21 |
| Pr/Ph | 0,03–1,30 śr. 0,80 | 13 | 0,07–0,69 śr. 0,41 | 8 | 0,03–1,30 śr. 0,65 | 21 |
| $Pr/n-C_{17}$ | 0,43–5,55 śr. 2,79 | 13 | 1,32–11,51 śr. 3,01 | 8 | 0,43–11,51 śr. 2,87 | 21 |
| $Ph/n-C_{18}$ | 0,47–4,14 śr. 2,11 | 12 | 1,78–7,83 śr. 3,12 | 7 | 0,47–7,83 śr. 2,48 | 19 |
| Typ kerogenu Type of kerogen | III (gazotwórczy) gas-prone | | III (gazotwórczy) gas-prone | | III (gazotwórczy) gas-prone | |
| Stopień dojrzałości Maturity | niedojrzały immature | | niedojrzały immature | | niedojrzały immature | |
| Potencjał węglowodorowy Hydrocarbon potential | słaby poor | | słaby poor | | słaby poor | |

TOC — całkowita zawartość węgla organicznego, *total organic carbon*, S_2 — rezydualny potencjał węglowodorowy, *residual hydrocarbon potential*, T_{max} — temperatura maksymalna z pików S_2 , *temperature of maximum of S_2 peak*, PI — wskaźnik produktywności, *production index*, HI — wskaźnik wodorowy, *hydrogen index*, OI — wskaźnik tlenowy, *oxygen index*, śr. — średnia, *average*, liczba w nawiasie oznacza ilość opróbowanych odwiertów, *number in brackets refer to number of sampled boreholes*

$CPI_{(17-31)} = [(C_{17}+C_{19} + \dots + C_{27} + C_{29}) + (C_{19} + C_{21} + \dots + C_{29} + C_{31})]/2 * (C_{18} + C_{20} + \dots + C_{28} + C_{30})$ (Kotarba i in., 1994)

$CPI_{(17-23)} = [(C_{17}+C_{19} + C_{21}) + (C_{19} + C_{21} + C_{23})]/2 * (C_{18} + C_{20} + C_{22})$ (Kotarba i in., 1994)

$CPI_{(25-31)} = [(C_{25}+C_{27} + C_{29}) + (C_{27} + C_{29} + C_{31})]/2 * (C_{26} + C_{28} + C_{30})$ (Kotarba i in., 1994)

Pr — pristan, *pristane*, Ph — fitan, *phytane*, n.o. — nie obliczono ze względu na śladowe ilości jednego ze składników, *not calculated for sake of trace amount of one of compounds*

Tab. 2. Zawartość oraz skład grupowy i trwałych izotopów węgla bituminów, ich poszczególnych frakcji i kerogenu
 Table. 2. Bitumen content and fractions, and stable carbon isotope composition of bitumens, their fractions and kerogen

| Odwiert Well | Głęb. Depth (m) | TE (ppm) | Skład grupowy bituminów (% wag.) Fractions (wt. %) | | | | Wskaźniki Indices | | Skład trwałych izotopów węgla $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ Stable carbon isotope composition | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------|-------------|---|----------|--------|---------|----------------------|----|--|--------|----------|--------|---------|---------|
| | | | w. nas. | w. arom. | żywice | asfalt. | TE/TOC | ww | w. nas. | bitum. | w. arom. | żywice | asfalt. | kerogen |
| Sarmat dolny Lower Sarmatian | | | | | | | | | | | | | | |
| Ja-6 | 1743,5 | 520 | 13 | 15 | 41 | 31 | 50 | 14 | -28,0 | -26,4 | -26,5 | -26,4 | -25,7 | -25,2 |
| Kw-3 | 402,0 | 170 | 39 | 10 | 41 | 10 | 23 | 11 | -29,6 | -28,4 | -28,4 | -28,0 | -28,2 | -26,1 |
| Kr-27 | 1410,1 | 550 | 19 | 17 | 28 | 36 | 75 | 27 | -28,8 | -27,2 | -27,8 | -26,9 | -26,3 | -25,5 |
| Kr-27 | 2111,2 | 420 | 19 | 16 | 34 | 31 | 66 | 23 | -28,6 | -27,3 | -27,4 | -26,8 | -26,5 | -26,3 |
| Li-17 | 770,0 | 500 | 26 | 9 | 49 | 16 | 53 | 18 | -27,3 | -26,9 | -27,1 | -26,1 | -25,9 | -24,9 |
| Pa-6 | 1628,8 | 640 | 12 | 11 | 41 | 36 | 66 | 15 | -27,7 | -26,5 | -26,8 | -26,7 | -25,8 | -25,1 |
| St-2 | 1320,1 | 740 | 10 | 10 | 29 | 51 | 85 | 17 | -28,4 | -27,1 | -27,2 | -27,1 | -26,8 | -25,1 |
| Baden górny Upper Badenian | | | | | | | | | | | | | | |
| Na-8 | 3219,0 | 520 | 44 | 20 | 18 | 18 | 48 | 31 | -27,7 | -26,4 | -26,3 | -26,7 | -26,6 | -25,5 |
| Sa-14 | 710,5 | 770 | 11 | 13 | 47 | 29 | 61 | 15 | -27,4 | -26,4 | -27,4 | -26,6 | -25,3 | -24,9 |
| Sa-14 | 743,5 | 460 | 9 | 9 | 60 | 22 | 307 | 55 | -24,2 | -22,3 | -23,2 | -22,2 | -21,5 | -21,5 |
| Sa-15 | 716,5 | 270 | 16 | 15 | 46 | 23 | 225 | 70 | -29,6 | -24,4 | -24,0 | -24,0 | -21,9 | -22,5 |
| Sa-15 | 721,5 | 730 | 11 | 12 | 53 | 24 | 138 | 32 | -27,5 | -25,6 | -25,5 | -25,4 | -25,2 | -24,0 |
| Sw-30 | 1902,0 | 210 | 27 | 15 | 28 | 30 | 36 | 15 | -29,2 | -27,6 | -27,6 | -27,1 | -27,2 | -25,1 |

TE — zawartość bituminów, *bitumen content*, w. nas. — węglowodory nasycone, *saturated hydrocarbons*, w. arom. — węglowodory aromatyczne, *aromatic hydrocarbons*, asfalt. — asfalteny, *asphaltenes*, bitum. — bituminy, *bitumens*, żywice, *resins*, kerogen, *kerogen*, TE/TOC (mg TE/g TOC), (mg bitumens/g TOC), ww — wskaźnik węglowodorowy [mg(w. nas. + w. arom.)/g TOC], *hydrocarbon ratio*

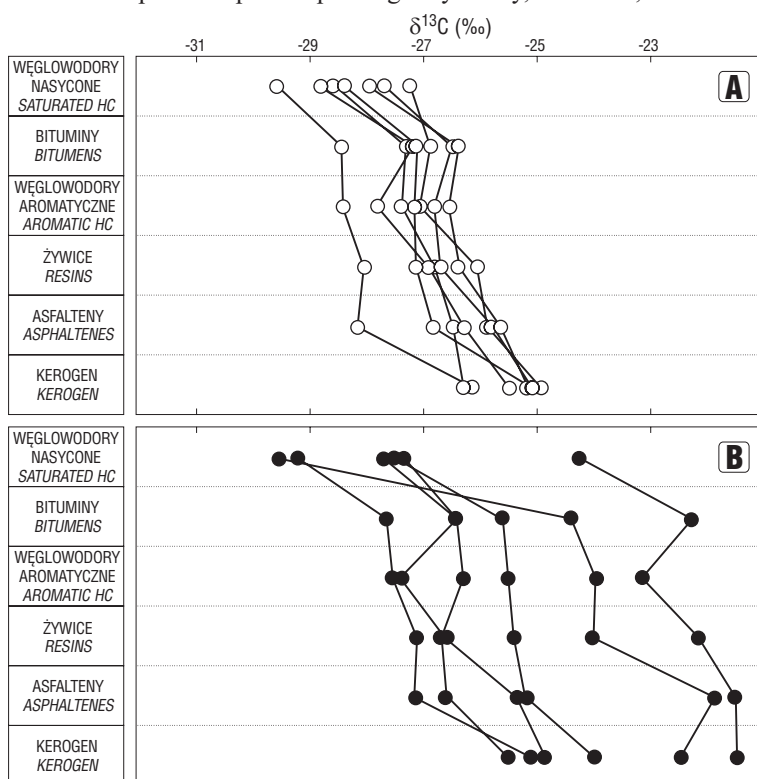
-23,2‰, żywice od -28,0 do -22,2‰, asfalteny od -28,2 do -21,5‰ oraz kerogen od -26,3 do -21,5‰. Kształt krzywych izotopowych (ryc. 6) wskazuje, że bituminy są zawsze syngenetyczne z kerogenem.

Skład i geneza gazu ziemnego

Dotychczasowe badania składu cząsteczkowego i izotopowego gazu ziemnego akumulowanego w utworach miocenu zapadliska przekarpackiego wykazały, że metan,

który dominuje w jego składzie został wytworzony w procesach mikrobialnych (bakteryjnych) (Głogoczowski, 1976; Calikowski, 1983; Kotarba, 1992, 1998; Kotarba i in., 1987). Należy pamiętać, że w ogólnym bilansie zasobów gazu ziemnego na świecie metan mikrobialny stanowi około 20% (Rice & Claypool, 1981; Rice, 1992).

Analiza trwałych izotopów węgla i wodoru w metanie umożliwia ustalenie środowiska depozycji substancji macierzystej, z której powstały gazy na drodze przemian biochemicznych lub termokatalitycznych (np. Berner & Faber, 1996; Kotarba, 1995; Whiticar, 1994). Wyniki oznaczeń składu trwałych izotopów węgla w etanie i propanie pozwoliły na bardziej precyzyjne opracowanie klasyfikacji genetycznej gazu ziemnego, tzn. na wydzielenie poszczególnych grup genetycznych oraz identyfikację procesów migracji i mieszania różnych typów genetycznych gazów lub gazów powstałych z tej samej substancji macierzystej, ale podczas kolejnych etapów generowania (Berner & Faber, 1996; Prinzhofer i in., 2000). Etan i propan podczas procesów bakteryjnych są wytwarzane w niewielkich ilościach. W procesach tych jedna cząsteczka etanu powstaje mniej więcej na tysiąc cząsteczek metanu (Oremland, 1986). Na większą skalę powstają one dopiero w wyniku pro-



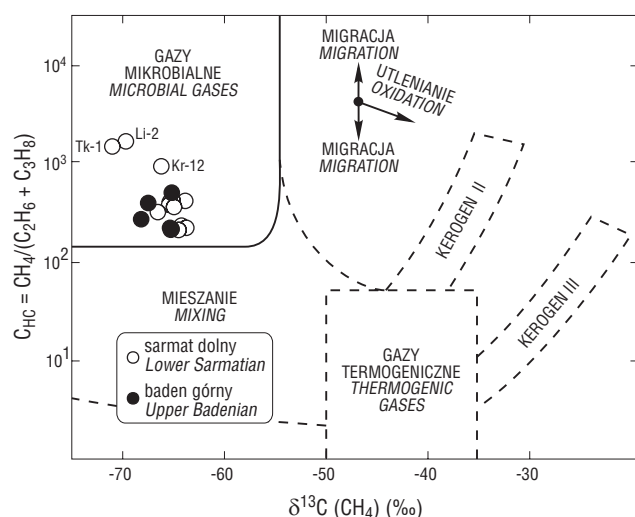
Ryc. 6. Skład trwałych izotopów węgla w bituminach, ich poszczególnych frakcjach i kerogenie; A — sarmat dolny, B — baden górny

Fig. 6. Stable carbon isotope composition of bitumens, their individual fractions and kerogen; A — Lower Sarmatian, B — Upper Badenian strata

Tab. 3. Skład cząsteczkowy gazu ziemnego ze skał zbiornikowych miocenu
 Table 3. Molecular composition of natural gases from the Miocene reservoirs

| Odwiert Well | Kod Code | Głęb. Depth (m) | Skład cząsteczkowy (% obj.) Molecular composition (vol. %) | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|--------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|----------------|-----------------|------|----------------|
| | | | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | i-C ₄ H ₁₀ | n-C ₄ H ₁₀ | C ₅ H ₁₂ + C ₆ H ₁₄ | N ₂ | CO ₂ | He | H ₂ |
| Sarmat dolny Lower Sarmatian | | | | | | | | | | | | |
| Blizna-5 | Bl-5 | 603-623 | 97,1 | 0,23 | 0,01 | 0,004 | 0,001 | śl. | 2,50 | 0,08 | 0,05 | – |
| Jasionka-5K VI | Ja-5K | 1273-1315 | 94,8 | 0,30 | 0,12 | 0,035 | 0,023 | 0,047 | 4,56 | 0,00 | 0,08 | 0,009 |
| Jasionka-4A X | Ja-4A | 1650-1657 | 92,8 | 0,31 | 0,13 | 0,041 | 0,021 | 0,046 | 6,51 | 0,10 | 0,10 | 0,014 |
| Krasne-12 | Kr-12 | 884-892 | 98,4 | 0,09 | 0,02 | 0,006 | 0,002 | 0,004 | 1,23 | 0,21 | 0,03 | – |
| Krasne-21 | Kr-21 | 902-913 | 97,1 | 0,20 | 0,06 | 0,022 | 0,011 | 0,012 | 2,35 | 0,15 | 0,07 | – |
| Lipnica-2 | Li-2 | 360-395 | 96,7 | 0,06 | śl. | – | – | – | 3,04 | 0,10 | 0,08 | – |
| Ocieka-1 | Oc-1 | 600-620 | 97,0 | 0,27 | 0,01 | 0,007 | śl. | – | 2,61 | 0,09 | 0,04 | – |
| Palikówka-5 X | Pa-5 | 1666-1690 | 97,8 | 0,23 | 0,08 | 0,035 | 0,011 | 0,048 | 1,71 | 0,06 | 0,05 | śl. |
| Palikówka-6 VIa | Pa-6a | 1304-1313 | 94,6 | 0,18 | 0,04 | 0,011 | 0,004 | 0,013 | 4,92 | 0,08 | 0,11 | 0,000 |
| Palikówka-6 VIId | Pa-6d | 1374-1383 | 93,8 | 0,19 | 0,04 | 0,010 | 0,005 | 0,016 | 5,77 | 0,07 | 0,10 | 0,000 |
| Stobierna-1 III+IV | St-1 | 1180-1205 | 97,0 | 0,33 | 0,11 | 0,041 | 0,016 | 0,036 | 2,32 | śl. | 0,09 | 0,027 |
| Stobierna-3 V | St-3-V | 1338-1322 | 95,6 | 0,33 | 0,12 | 0,047 | 0,021 | 0,043 | 3,67 | 0,00 | 0,08 | 0,045 |
| Stobierna-3 VI | St-3-VI | 1293-1302 | 96,6 | 0,35 | 0,09 | 0,050 | 0,022 | 0,044 | 2,69 | śl. | 0,09 | 0,025 |
| Terliczka-3 VI | Te-3 | 939-954 | 94,8 | 0,33 | 0,12 | 0,044 | 0,022 | 0,035 | 4,53 | 0,00 | 0,08 | 0,015 |
| Terliczka-3A X | Te-3A | 1064-1091 | 94,5 | 0,32 | 0,11 | 0,034 | 0,019 | 0,026 | 4,94 | 0,00 | 0,08 | 0,002 |
| Terliczka-4 | Te-4 | 1129-1134 | 94,9 | 0,33 | 0,12 | 0,042 | 0,026 | 0,043 | 4,43 | śl. | 0,08 | 0,005 |
| Trześnik-1 | Tk-1 | 188-190 | 98,6 | 0,07 | 0,00 | – | – | – | 1,19 | 0,13 | 0,03 | – |
| Baden górny Upper Badenian | | | | | | | | | | | | |
| Kielanówka-1 | Ki-1 | 2320-2348 | 96,8 | 0,39 | 0,06 | 0,038 | 0,006 | 0,036 | 2,60 | 0,05 | 0,01 | – |
| Kielanówka-3 | Ki-3 | 2306-2320 | 96,5 | 0,39 | 0,05 | 0,035 | 0,007 | 0,038 | 2,88 | 0,04 | 0,02 | – |
| Nosówka-14 | Na-14 | 2300-2520 | 97,8 | 0,24 | 0,12 | 0,140 | 0,041 | 0,137 | 1,44 | 0,04 | 0,02 | 0,027 |
| Rzeszów-5 | Rz-5 | 2243-2257 | 98,5 | 0,16 | 0,04 | 0,017 | 0,006 | 0,019 | 1,11 | 0,15 | 0,02 | śl. |
| Rzeszów-16 | Rz-16 | 2231-2249 | 98,4 | 0,22 | 0,03 | 0,017 | 0,036 | 0,020 | 1,23 | 0,05 | 0,01 | – |

* — w przypadku złóż wielohoryzontowych poziom gazonośny oznaczono liczbą rzymską, for multi-horizons gas deposits sampled horizon with roman numeral, śl. — ślady, traces



Ryc. 7. Charakterystyka genetyczna gazu ziemnego w utworach miocenu autochtonicznego przy użyciu korelacji $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ - C_{HC} . Klasyfikacja genetyczna gazów wg Whiticara (1994). Oznaczenia odwiertów jak w tab. 3

Fig. 7. Genetic characterization of natural gases from the autochthonous Miocene strata using $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ vs. hydrocarbon index (C_{HC}). Compositional fields from Whiticar (1994). For key to the wells see table 3

cesów termokatalitycznego rozpadu substancji organicznej i są wzbogacone w cięższy izotop ^{13}C w porównaniu z metanem, który wytwarza się w tym samym procesie. Na podstawie danych doświadczalnych oraz wyliczeń teoretycznych wykazano, że wyniki badań składu trwałych izotopów węgla w metanie, etanie i propanie mogą stanowić podstawę określenia typu i stopnia przeobrażenia substancji macierzystej dla badanych gazów (Berner & Faber, 1996; Whiticar, 1994). Na podstawie znormalizowanych parametrów i wskaźników składu cząsteczkowego i izotopowego gazu ziemnego możliwa jest też ocena trendów mieszania i migracji (Prinzhofer & Pernaton, 1997; Prinzhofer i in., 2000).

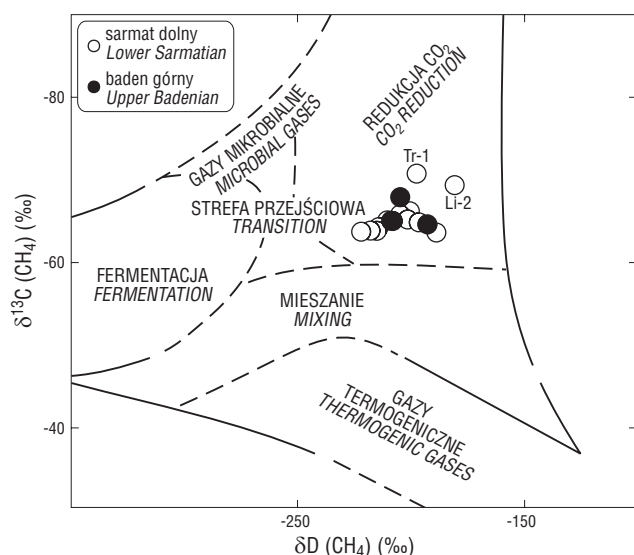
Głębokość zalegania opróbowanych poziomów gazonośnych w utworach miocenu waha się od 188 do 2520 metrów. Większość analizowanych gazów występuje w utworach dolnego sarmatu. W składzie cząsteczkowym gazu ziemnego akumulowanego zarówno w pułapkach dolnego sarmatu, jak i górnego badenu dominuje metan. Jego koncentracja zazwyczaj przekracza 94% obj. (tab. 3). Stężenia innych składników gazowych wahają się w następujących przedziałach (tab. 3): etanu od 0,06 do 0,39% obj., propanu od <0,001 do 0,13% obj., azotu od 1,11 do 6,51% obj., dwutlenku węgla od <0,00 do 0,21% obj., helu od 0,01 do 0,11% obj. (tab. 3).

Wartości wskaźników geochemicznych oraz stosunków izotopowych dla gazu zmieniają się w następujących prze-

Tab. 4. Wartości wskaźników geochemicznych i skład trwałych izotopów gazów ziemnych ze skał zbiornikowych miocenu
 Table 4. Geochemical indices and stable carbon isotope composition of gases from Miocene reservoirs

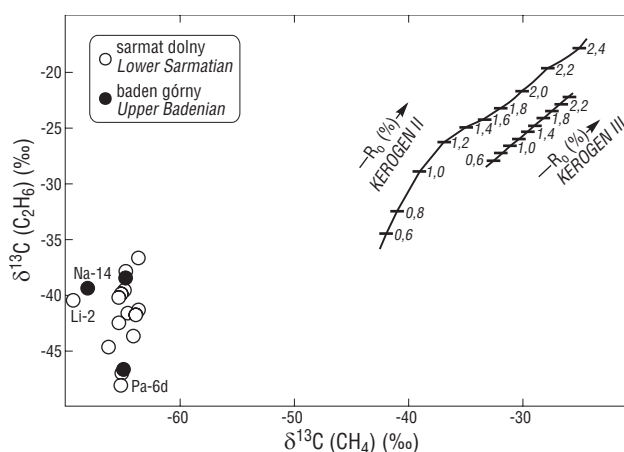
| Kod odwiertu Well code | Wskaźniki Indices | | | | | | | Trwale izotopy Stable isotopes (‰) | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------|------------------------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------|---|---|-------------------------------------|------------------------------------|
| | C _{HC} | i-C ₄ /n-C ₄ | CDMI | C ₁ /C ₂ | C ₂ /C ₃ | δ ¹³ C ₂₋₁ | δ ¹³ C ₃₋₂ | δ ¹³ C(CH ₄) | δD(CH ₄) | δ ¹³ C(C ₂ H ₆) | δ ¹³ C(C ₃ H ₈) | δ ¹³ C(CO ₂) | δ ¹⁵ N(N ₂) |
| Sarmat dolny Lower Sarmatian | | | | | | | | | | | | | |
| Bl-5 | 410 | 4,00 | 0,08 | 422 | 32,9 | 26,8 | 14,1 | -63,7 | -188 | -36,9 | -22,8 | n.a. | n.a. |
| Ja-5K | 227 | 1,52 | 0,00 | 316 | 2,6 | 20,1 | 9,5 | -64,0 | -217 | -43,9 | -34,4 | n.a. | -2,3 |
| Ja-4A | 214 | 1,95 | 0,11 | 301 | 2,5 | 21,9 | 8,6 | -64,0 | -214 | -42,1 | -33,5 | -9,4 | n.a. |
| Kr-12 | 928 | 3,00 | 0,21 | 1081 | 6,1 | 14,6 | 20,8 | -66,0 | -204 | -51,4 | -30,6 | n.a. | n.a. |
| Kr-21 | 372 | 2,00 | 0,15 | 486 | 3,3 | 22,6 | 11,7 | -65,3 | -210 | -42,7 | -31,0 | n.a. | n.a. |
| Li-2 | 1667 | – | 0,10 | 1667 | – | 28,7 | – | -69,4 | -180 | -40,7 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Oc-1 | 349 | – | 0,09 | 359 | 33,8 | 26,9 | 12,5 | -64,9 | -196 | -38,0 | -25,5 | n.a. | n.a. |
| Pa-5 | 311 | 3,18 | 0,07 | 425 | 2,7 | 21,6 | 12,5 | -66,4 | -200 | -44,8 | -32,3 | n.a. | n.a. |
| Pa-6a | 428 | 2,75 | 0,08 | 523 | 4,5 | 17,9 | 15,0 | -65,1 | -210 | -47,2 | -32,2 | -8,6 | -3,1 |
| Pa-6d | 399 | 2,00 | 0,08 | 486 | 4,6 | 17,0 | 16,4 | -65,2 | -207 | -48,2 | -31,8 | -9,9 | -2,9 |
| St-1 | 223 | 2,56 | – | 297 | 3,0 | 24,9 | 9,0 | -65,4 | -201 | -40,5 | -31,5 | n.a. | -2,5 |
| St-3-V | 212 | 2,24 | 0,00 | 286 | 2,8 | 25,0 | 8,6 | -65,1 | -208 | -40,1 | -31,5 | n.a. | -2,7 |
| St-3-VI | 216 | 2,27 | – | 273 | 3,8 | 25,2 | 8,4 | -65,0 | -208 | -39,8 | -31,4 | n.a. | -2,4 |
| Te-3 | 208 | 2,00 | 0,00 | 286 | 2,7 | 22,8 | 8,6 | -64,6 | -214 | -41,8 | -33,2 | n.a. | -2,5 |
| Te-3A | 218 | 1,79 | 0,00 | 292 | 3,0 | 22,1 | 7,5 | -63,7 | -221 | -41,6 | -34,1 | n.a. | -2,4 |
| Te-4 | 209 | 1,62 | – | 286 | 2,7 | 22,5 | 7,3 | -63,8 | -217 | -41,3 | -34,0 | n.a. | -2,2 |
| Tk-1 | 1450 | – | 0,13 | 1517 | 21,7 | 20,0 | 21,5 | -70,9 | -197 | -50,9 | -29,4 | n.a. | n.a. |
| Baden górny Upper Badenian | | | | | | | | | | | | | |
| Ki-1 | 218 | 6,33 | 0,05 | 248 | 7,1 | 26,2 | 12,5 | -64,9 | -208 | -38,7 | -26,2 | n.a. | n.a. |
| Ki-3 | 217 | 5,00 | 0,04 | 247 | 7,2 | – | – | -64,9 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| Na-14 | 272 | 3,41 | 0,04 | 408 | 2,0 | 28,5 | 8,2 | -68,1 | -204 | -39,6 | -31,4 | n.a. | n.a. |
| Rz-5 | 497 | 2,83 | 0,15 | 616 | 4,2 | 18,2 | 16,5 | -65,0 | -192 | -46,8 | -30,3 | n.a. | n.a. |
| Rz-16 | 394 | 0,47 | 0,05 | 447 | 7,3 | – | – | -67,3 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |

C_{HC} = CH₄/(C₂H₆ + C₃H₈), i-C₄/n-C₄ = i-C₄H₁₀/n-C₄H₁₀, CDMI = [CO₂/(CO₂ + CH₄)] 100(%), C₁/C₂ = CH₄/C₂H₆
 C₂/C₃ = C₂H₆/C₃H₈, δ¹³C₂₋₁ = δ¹³C(C₂H₆) - δ¹³C(CH₄) C₃₋₂ = δ¹³C(C₃H₈) - δ¹³C(C₂H₆); n.a. — nie analizowano, not analysed



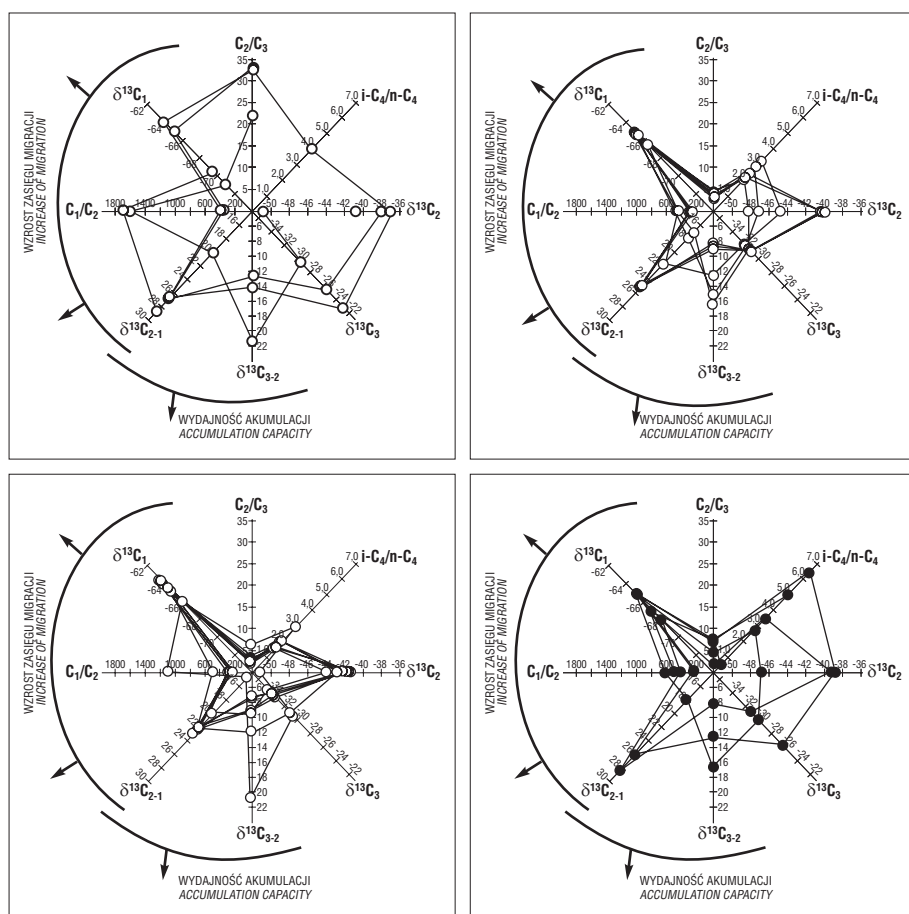
Ryc. 8. Charakterystyka genetyczna gazów ziemnych akumulowanego w utworach miocenu autochtonicznego przy użyciu korelacji δ¹³C(CH₄)-δD(CH₄). Klasyfikacja genetyczna gazów wg Whiticara (1994). Oznaczenia odwiertów jak w tab. 3

Fig. 8. Genetic characterization of natural gases from the autochthonous Miocene strata using δ¹³C(CH₄) vs. δD(CH₄). Compositional fields from Whiticar (1994). For key to the wells see table 3



Ryc. 9. Charakterystyka genetyczna gazów ziemnych akumulowanego w utworach miocenu autochtonicznego przy użyciu korelacji δ¹³C(CH₄)-δ¹³C(C₂H₆). Przebieg krzywych dla kerogenu typu II i III wg Bernera i Fabera (1996). Oznaczenia odwiertów jak w tab. 3

Fig. 9. Genetic characterization of natural gases from the autochthonous Miocene strata using δ¹³C(CH₄) versus δ¹³C(C₂H₆). Position of the vitrinite reflectance curve for kerogen type II and III after Berner & Faber (1996). For key to the wells see table 3



Ryc. 10. Wykres GASTAR do określenia stopnia dojrzałości substancji macierzystej, zasięgu migracji i sposobu akumulacji gazu ziemnego w utworach dolnego sarmatu złożeń (A) Blizna, Ocieka i Trzeźnik, (B) Palikówka i Stobierna, (C) Jasionka, Krasne i Terliczka oraz w utworach górnego badenu złożeń (D) Kielanówka, Nosówka i Rzeszów. Dobór parametrów i wskaźników wg Prinzhofera i in. (2000)

Fig. 10. GASTAR diagram for evaluation of maturity of organic matter, migration distance and mode of accumulation of natural gases in Lower Sarmatian strata from deposits (A) Blizna, Ocieka and Trzeźnik, (B) Palikówka and Stobierna, (C) Jasionka, Krasne and Terliczka, as well as in Upper Badenian strata from deposits (D) Kielanówka, Nosówka and Rzeszów. Selection of parameters and indices after Prinzhofer et al. (2000)

działach: wskaźnik C_{HC} od 208 do 1667, wskaźnik $i-C_4H_{10}/n-C_4H_{10}$ od 1,5 do 6,3, wskaźnik CDMI od 0,00 do 0,21%, $\delta^{13}C(CH_4)$ od $-70,9$ do $-63,7$ ‰, $\delta D(CH_4)$ od -221 do -180 ‰, $\delta^{13}C(C_2H_6)$ od $-51,4$ do $-36,9$ ‰, $\delta^{13}C(C_3H_8)$ od $-34,4$ do $-22,8$ ‰, $\delta^{13}C(CO_2)$ od $-9,9$ do $-8,6$ ‰ i $\delta^{15}N(N_2)$ od $-3,1$ do $-2,2$ ‰ (tab. 4).

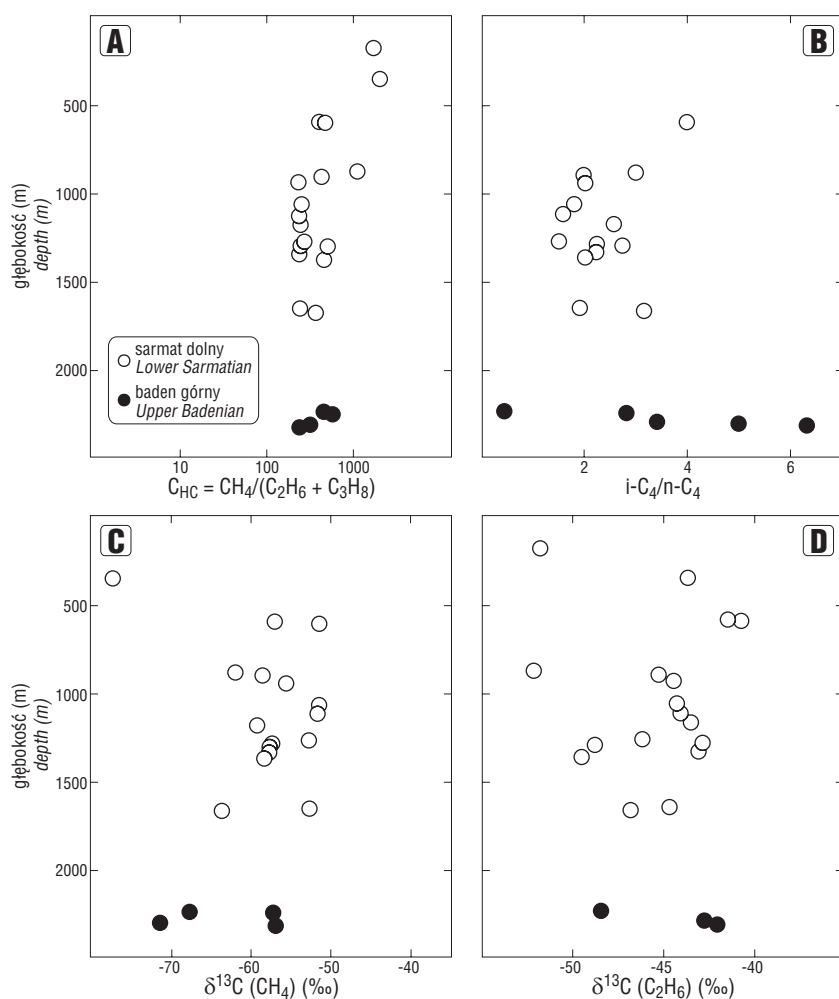
Wyniki badań składu trwałych izotopów węgla w metanie, etanie i propanie oraz trwałych izotopów wodoru w metanie (ryc. 7–9) wskazują, że węglowodory te powstawały w procesach mikrobialnych (diagenetycznych) oraz w początkowej fazie niskotemperaturowych procesów termogenicznych. Metan akumulowany w pułapkach utworów miocenu wytworzył się wyłącznie podczas mikrobialnej redukcji dwutlenku węgla (ryc. 8). Proces ten, w przeciwieństwie do fermentacji metanowej, przeważa w środowisku morskim (Whiticar i in., 1986). Najbardziej typowy metan mikrobialny występuje w złożu Lipnica, Trzeźnik, Krasne i Nosówka (odwierty Li-2, Tr-1, Na-14 i Kr-12, ryc. 7–8). Etan i propan zostały wytworzone w procesach mikrobialnych (diagenetycznych) lub w początkowej fazie niskotemperaturowych procesów termogenicznych. Największe stężenie niskotemperaturowego ter-

mogenicznego propanu znajduje się w składzie gazu złożeń Blizna, Ocieka i Kielanówka (odwiert BI-5, Oc-1 i Ki-1, tab. 4), natomiast największa zawartość etanu diagenetycznego (bakteryjnego) oznaczono w składzie gazu złożeń Palikówka, Krasne i Trzeźnik (odwiert Pa-6d, Tk-1, Kr-12, tab. 4, ryc. 9). Rozkład wielkości parametrów i wskaźników geochemicznych na wykresie GASTAR (ryc. 10) potwierdza powyższe spostrzeżenia genetyczne oraz wskazuje na nieznaczną drogę migracji wszystkich badanych gazów pomiędzy „kuchnią generowania” a pułapką.

Nieznaczące zmiany wskaźników geochemicznych i stosunków izotopowych z głębokością (ryc. 11) świadczą, że w całym badanym profilu utworów miocenu panują zbliżone warunki generowania gazu ziemnego. Wyniki badań składu trwałych izotopów węgla (tab. 4) wykazały, że dwutlenek węgla występujący w niewielkich stężeniach w składzie badanych gazów wytworzył się również w procesach mikrobialnych. Azot badanych gazów najprawdopodobniej powstał w wyniku diagenetycznych procesów przeobrażenia kerogenu III typu (tab. 3–4).

Model generowania i akumulacji węglowodorów

Modelowanie procesu generowania (Kotarba i in., 1998a) wykazało, że w strefie Rzeszowa przy brzegu nasunięcia karpackiego, maksymalne wartości wskaźnika TTI wynoszą 21 na głęb. ok. 3600 m. Powyższe modelowania wykazały, że w profilu autochtonicznych utworów miocenu basenu zewnętrznego na północ od współczesnego brzegu nasunięcia karpackiego tworzył się metan mikrobialny do głęb. ok. 2500 m poniżej dna morza miocenijskiego. Biorąc pod uwagę ilościowe kryteria generowania metanu mikrobialnego (Clayton, 1992), w warunkach sedymentacji morskich utworów miocenu zapadliska przedkarpackiego największą intensywność proces ten osiągnął w przedziale głębokościowym 900 do 1500 m pod dnem morza miocenijskiego. Maksymalna wydajność procesu generowania wynosiła ok. 5 m^3 metanu mikrobialnego na m^3 skały macierzystej. W zapadlisku przedkarpackim po sarmacie nie było wyraźnych zmian warunków geotermicznych. Nawet fałdowania i wypiętrzenie orogenu karpackiego i, w konsekwencji, regresja morza miocenijskiego na przełomie wczesnego i późnego sarmatu prawdopodobnie nie przeszkodziły procesowi generowania metanu mikrobialnego, który może trwać do dzisiaj. Badania mikrobiologiczne wykazały współczesną obecność bakterii metanowych w wodach towarzyszących złożom gazu ziemnego w utworach



Ryc. 11. Rozkład głębokościowy (A) wskaźnika węglowodorowego, (B) stosunku i-butan/n-butan, (C) składu trwałych izotopów węgla w metanie oraz (D) składu trwałych izotopów węgla w etanie

Fig. 11. Depth distribution of (A) hydrocarbon index, (B) i-butane/n-butane ratio, (C) stable carbon isotope composition of methane, and (D) stable carbon isotope composition of ethane

miocénskich (Zyakun, inf. ustna). Znaczne zmniejszenie intensywności tego procesu w porównaniu z okresem sedimentacji utworów miocénskich jest związane z wyczerpywaniem się pożywek, którymi są wyłącznie proste związki organiczne niezbędne dla metabolizmu bakterii metanowych (Whiticar i in., 1986).

Cykliczna i rytmiczna depozycja iłó w i piasków w basenie morza późnomiocénskiego oraz bardzo wysokie tempo sedimentacji tych osadów, które maksymalnie dla utworów górnego badenu i dolnego sarmatu wynosiło odpowiednio ok. 1500 m/mln lat i ok. 5000 m/mln lat, sprzyjały intensywnemu generowaniu metanu mikrobialnego oraz formowaniu i wypełnianiu wielowarstwowych pułapek w obrębie autochtonicznych utworów miocenu. Gazy mikrobialne generowane w poziomie ilasto-mułwcowym migrowały do wyżej leżącego zbiornikowego poziomu piaskowcowego, który z kolei był już przykryty następną uszczelniającą warstwą ilasto-mułwcową, będącą zarazem środowiskiem wytwarzania gazu mikrobialnego. Najnowsze badania batymetryczne (Czepiec & Kotarba, 1998) i termodynamiczne (Kotarba i in., 1998b) wykazały, że niemożliwe było tworzenie się strefy hydratów metanu przy dnie morza miocénskiego.

Pułapki wielowarstwowe ekranowane litologicznie występują w strukturach antyklinalnych lub brachyantyklinalnych oblekających garby erozyjne lub zręby tektoniczne w podłożu paleozoicznym. Do tego typu w rejonie Rzeszowa zaliczamy złoża Palikówka, Jasionka, Stobierna, Terliczka, Zalesie, Czarna Sędziszowska. Pułapki wielowarstwowe ekranowane tektonicznie występują najczęściej przy nasunięciu karpacko-zgłobickim lub rzadziej w strefach uskokowych. Do tego typu zaliczamy złoża Krasne i Kielanówka.

Podsumowanie

Badania geochemiczne rozproszonej substancji organicznej wykazały, że w utworach autochtonicznych górnego badenu i dolnego sarmatu zapadliska przedkarpackiego w strefie Rzeszowa dominuje lądowa substancja organiczna (gazotwórczy kerogen typu III), z domieszką algowej substancji organicznej (kerogen typu II). Zawartość całkowitego węgla organicznego (TOC) waha się od 0,02 do 1,26% wag. (średnia 0,64% wag. dla 196 próbek). Wartości temperatury T_{max} (Rock-Eval) waha się od 386 do 433°C (średnia 426°C dla 185 próbek). Do głębokości ok. 2500 m substancja organiczna nie uległa transformacjom termokatalitycznym. Obserwuje się niewielkie zmiany wartości parametrów i wskaźników geochemicznych (np., TOC, TE/TOC, HI, T_{max} , CPI), zarówno przestrzennie, jak i głębokościowo do ok. 2500 m. Wskazują one na homogeniczność depozycji lądowej substancji organicznej (ilość i typ genetyczny) w płytkowodnym basenie morskim w późnym badeniu i wczesnym sarmacie, w którym dominowała facja deltowa oraz na prawie całkowity brak przeobrażeń termicznych tej substancji podczas dalszego rozwoju zapadliska przedkarpackiego.

Wyniki badań składu cząsteczkowego gazu ziemnego i składu trwałych izotopów w metanie, etanie i propanie pozwoliły wyjaśnić genezę węglowodorów gazowych. W składzie miocénskich złóż gazu ziemnego dominuje metan wytworzony podczas mikrobialnej redukcji dwutlenku węgla. Metan mikrobialny wytwarzał się głównie podczas sedimentacji utworów miocenu i prawdopodobnie proces ten na mniejszą skalę kontynuuje się do dzisiaj. Obliczono, że największą intensywność proces ten osiągnął w przedziale głębokościowym 900 do 1500 m poniżej dna morza miocénskiego. Niewielkie ilości wyższych węglowodorów gazowych (głównie etan i propan) wytworzyły się podczas procesów diagenetycznych, a na większych głębokościach również w początkowej fazie niskotemperaturowych procesów termogenicznych. Zarówno skład cząsteczkowy, jak i skład izotopowy składników węglowodorowych gazu ziemnego akumulowanego w utworach autochtonicznych górnego badenu i dolnego sarmatu są podobne w całym profilu tych utworów, co wskazuje na homogeniczność procesów generowania. Dwutlenek węgla występujący w

niewielkich stężeniach w składzie badanych gazów wytworzył się również w procesach mikrobialnych, natomiast azot najprawdopodobniej powstał w wyniku diagenetycznych procesów przeobrażenia kerogenu III typu. Modelowania metodą TTI wykazały, że w obrębie utworów miocenu autochtonicznego zewnętrznej części basenu zapadliska, na północ od brzegu Karpat, metan bakteryjny wytwarzał się do głęb. ok. 2500 m poniżej dna morza mioceńskiego. Generowaniu metanu mikrobiального oraz formowaniu i wypełnianiu wielowarstwowych pułapek w obrębie autochtonicznych utworów miocenu, na przykład w złożach Palikówka, Jasionka, Stobierna i Terliczka sprzyjała rytmiczna i cykliczna depozycja ilów i piasków oraz bardzo wysokie tempo ich sedymentacji. Poniżej dna morza górnomioceńskiego niemożliwe było tworzenie się strefy naturalnych hydratów metanu.

Artykuł zawiera podsumowanie wyników geochemicznych badań analitycznych rozproszonej substancji organicznej i gazu ziemnego wykonanych w ramach badań własnych nr 10.10.140.962 finansowanych przez Komitet Badań Naukowych i wykonanych w Zakładzie Surowców Energetycznych Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Przy interpretacji wyników wykorzystano również wyniki wcześniejszych badań analitycznych (Czepiec & Kotarba, 1998; Kotarba, 1992; 1993; 1995a; 1996; 1998; Kotarba i in., 1987; 1995; 1998a; 1998b).

Autorzy serdecznie dziękują Panom A. Baczyńskiemu, A. Górcze, T. Kozimorowi, K. Madejowi i J. Poterze z Polskiego Górnictwa Naftowego i Gazownictwa S.A. w Jaśle, Krakowie i Sankoku za udostępnienie niepublikowanych materiałów geologicznych i pomoc przy pobieraniu próbek oraz Pani Z. Stecko i Panu T. Kowalskiemu z Zakładu Surowców Energetycznych AGH za pomoc w pracach analitycznych. Osobne podziękowania składamy Panu Profesorowi Marianowi Wagnerowi z AGH za oznaczenie refleksyjności wityrnytu.

Literatura

BERNER U. & FABER E. 1996 — Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis. *Org. Geochem.*, 24: 947–955.

BŁASZCZYŃSKA M. 1963 — Uwagi o pozycji anhydrytów Polskiego Przedgórze Karpat Środkowych. *Prz. Geol.*, 11: 261–263.

CALIKOWSKI A. 1983 — Badania geochemiczne gazów ziemnych miocenu na obszarze Husów–Kraków. *Pr. Inst. Górn. Naft. i Gaz.*, 45: 74–81.

CLAYTON C. 1992 — Source volumetrics of biogenic gas generation. [In:] Vially R. (ed.), *Bacterial Gas*. Technip., Paris: 191–204.

CZEPIEC I. & KOTARBA M. 1998 — Palaeoecology and organic matter in the Late Badenian and Early Sarmatian marine basin of the Polish part of the Carpathian Foredeep. *Prz. Geol.*, 46: 732–736.

DICKEY P.A. & HUNT J.M. 1972 — Geochemical and hydrogeological methods of prospecting for stratigraphic traps. *Am. Assoc. Petr. Geol. Mem.*, 16: 136–167.

DIDYK B.M., SIMONEIT B.R.T., BRASSEL S.C. & EGLINTON G. 1978 — Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272: 216–222.

ESPITALIÉ J., DEROO G. & MARQUIS F. 1985 — La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Revue IFP*, 40–41: 563–579, 755–784.

GŁOGOCZOWSKI J.J. 1976 — Zagadnienie genezy i migracji gazu ziemnego w miocenie SE części Przedgórze Karpat. *Prz. Geol.*, 26: 372–380.

HAVEN H.L., LAFARGUE E. & KOTARBA M. 1993 — Oil/oil and oil/source rock correlations in the Carpathian Foredeep and overthrust, south-east Poland. *Org. Geochem.*, 20: 935–959.

HUNT J.M. 1991 — Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter. *Org. Geochem.*, 17: 673–680.

KARNKOWSKI P. 1989 — Utwory deltowe przedgórze Karpat. *Prz. Geol.*, 37: 28–42.

KARNKOWSKI P. 1993 — Złoża gazu ziemnego i ropy naftowej w Polsce. Tom 1, Karpaty i zapadlisko przedkarpackie. Geos, Kraków.

KÖSTER J., ROSPONDEK M., SCHOUTEN S., KOTARBA M., ZUBRZYCKI A. & SINNINGHE DAMSTE J.S. 1998 — Biomarker

geochemistry of a foreland basin: Oligocene Menilite Formation in the Flysch Carpathians of Southeast Poland. *Org. Geochem.*, 29: 649–669.

KOTARBA M. 1973 — Wgłębna budowa geologiczna „zatoki rzeszowskiej” w aspekcie poszukiwań ropy naftowej i gazu ziemnego. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*, 17: 177–190.

KOTARBA M. 1992 — Bacterial gases in Polish part of the Carpathian Foredeep and the Flysch Carpathians: isotopic and geological approach. [In:] Vially R. (ed.), *Bacterial Gas*. Technip., Paris: 133–146.

KOTARBA M. 1995 — Geochemia trwałych izotopów w poszukiwaniach naftowych. *Prz. Geol.*, 43: 988–992.

KOTARBA M. 1998 — Composition and origin of gaseous hydrocarbons in the Miocene strata of the Polish part of the Carpathian Foredeep. *Prz. Geol.*, 46: 751–758.

KOTARBA M.J. 2001 — Composition and origin of coalbed gases in the Upper Silesian and Lublin Basins, Poland. *Org. Geochem.*, 32: 163–180.

KOTARBA M. & SZAFRAN S. 1985 — Zastosowanie analizatorów Rock-Eval i Oil Show w poszukiwaniach naftowych. *Nafta*, 3: 81–88.

KOTARBA M., SZAFRAN S. & ESPITALIÉ J. 1987 — A study of organic matter and natural gases of the Miocene sediments in Polish part of the Carpathian Foredeep. *Chem. Geol.*, 64: 197–207.

KOTARBA M., KOWALSKI A. & WIĘCŁAW D. 1994 — Nowa metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań dystrybucji n-alkanów i izoprenoidów w prospekcji naftowej. *Mat. Symp. Badania geochemiczne i petrofizyczne w poszukiwaniach ropy naftowej i gazu ziemnego*. Balice k/Krakowa, 27–28.06.1994. *Wyd. IGNiG Kraków*: 82–92.

KOTARBA M., KOSAKOWSKI P. & BOTOR D. 1995 — Habitat of hydrocarbons in the Miocene strata of the Polish part of the Carpathian Foredeep. [In:] *Extended abstracts of Conference and exhibition Modern Exploration and Improved Oil and Gas Recovery Methods*, Cracow: 161–164.

KOTARBA M., BURZEWSKI W., WILCZEK T., SŁUPCZYŃSKI K., KOSAKOWSKI P. & BOTOR D. 1998a — Model of gaseous hydrocarbon generation in the Miocene strata of the Polish part of the Carpathian Foredeep. *Prz. Geol.*, 46: 737–742.

KOTARBA M., WILCZEK T., KOSAKOWSKI P., KOWALSKI A. & WIĘCŁAW D. 1998b — A study of organic matter and habitat of gaseous hydrocarbons in the Miocene strata of the Polish part of the Carpathian Foredeep. *Prz. Geol.*, 46: 742–750.

KOTLARCZYK J. 1988 — Ewolucja tektonu karpacciego w miocenie. *Przewodnik LIX Zjazdu PTG. Karpaty Przemyskie*, Kraków: 5–15.

KRZYWIEC P. 2001 — Contrasting tectonic and sedimentary history of the central and eastern parts of the Polish Carpathian foredeep basin — results of seismic data interpretation. *Mar. Petrol. Geol.*, 18: 13–38.

LANGFORD F.F. & BLANC-VALLERON M.M. 1990 — Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. Total organic carbon. *Am. Assoc. Petr. Geol. Bull.*, 74: 799–804.

NEY R., BURZEWSKI W., BACHLEDA T., GÓRECKI W., JAKÓBCZAK K. & SŁUPCZYŃSKI K. 1974 — Zarys paleogeografii i rozwoju litologiczno-facjalnego utworów miocenu zapadliska przedkarpackiego. *Pr. Geol. PAN*, 82: 3–65.

OREMLAND R.S., WHITICAR M.J., STROHMAIER F.S. & KIENE R.P. 1986 — Bacterial ethane formation from reduced, ethylated sulfur compounds in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1895–1904.

OSZCZYPKO N. 1995 — Budowa geologiczna. [In:] *Warszyńska J. (ed.), Karpaty polskie*. Wyd. UJ, Kraków: 15–22.

OSZCZYPKO N. 1996 — Mioceńska dynamika polskiej części zapadliska przedkarpackiego. *Prz. Geol.*, 44: 1007–1018.

PRINZHOFER A. & PERNATON E. 1997 — Isotopically light methane in natural gas: bacterial imprint or diffusive fractionation. *Chem. Geol.*, 142: 193–200.

PRINZHOFER A., MELLO M.R. & TAKAKI T. 2000 — Geochemical characterization of natural gas: a physical multivariable approach and its applications in maturity and migration estimates. *Am. Assoc. Petr. Geol. Bull.*, 84: 1152–1172.

RICE D.D. 1992 — Controls, habitat, and resource potential of ancient bacterial gas. [In:] Vially R. (ed.), *Bacterial Gas*. Editions Technip., Paris: 91–117.

RICE D.D. & CLAYPOOL J. 1981 — Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas. *Am. Assoc. Petr. Geol. Bull.*, 65: 5–25.

SINNINGHE DAMSTE J.S., de las HERAS X., van BERGEN P.F. & de LEEUW J.W. 1993 — Characterization of Tertiary Catalan lacustrine oil shales: discovery of extremely organic sulfur-rich Type I kerogen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 389–415.

SOFER Z. 1980 — Preparation of carbon dioxide for stable isotope analysis of petroleum. *Anal. Chem.*, 52: 1389–1391.

WHITICAR M.J. 1994 — Correlation of natural gases with their sources. [In:] Magoon L.B. & Dow W.G. (eds.), *The petroleum system — from source to trap*. *Am. Assoc. Petr. Geol. Mem.*, 60: 261–283.

WHITICAR M.J., FABER E. & SCHOELL M. 1986 — Biogenic methane formation in marine and fresh water environment, CO₂ reduction vs. acetate fermentation — Isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 693–709.