

Geneza gazu ziemnego akumulowanego w utworach karbonu i czerwonego spągowca w nadbałtyckiej części Pomorza Zachodniego

Maciej J. Kotarba*, Jędrzej Pokorski**, Cezary Grelowski***, Paweł Kosakowski*



M. Kotarba

J. Pokorski

C. Grelowski

P. Kosakowski

Origin of natural gases accumulated in Carboniferous and Rotliegend strata on the Baltic part of the Western Pomerania. *Prz. Geol.*, 53: 425–433.

S u m m a r y. Origin of natural gas of Gorzysław, Białogard and Daszewo fields from Lower and Upper Carboniferous, and Rotliegend reservoirs on the Baltic part of the Western Pomerania was characterized by means of geochemical methods. The results of molecular analyses as well as stable carbon isotope analyses of methane, ethane, propane and carbon dioxide, stable hydrogen isotope analyses of methane and stable nitrogen isotope analyses of gaseous nitrogen enabled the

determination of gas origin. Gaseous hydrocarbons and carbon dioxide originated from thermogenic processes from type III kerogen with small component of type II kerogen. At least two phases of gas generation took place: the first one at the stage of 0.6 to 0.8%, and the other one at the stage of 1.4 to 1.8% maturity of source rocks in the vitrinite reflectance scale. Gaseous hydrocarbons generated from source rocks within the Upper Carboniferous (Wesphalian) and Lower Carboniferous (Visean) strata. Nitrogen probably originated during thermocatalytic processes of organic matter transformation and partly in abiogenic processes.

Key words: Western Pomerania, Carboniferous, Rotliegend, petroleum geochemistry, methane, gas origin, stable isotopes

W latach 70. ubiegłego stulecia w nadbałtyckiej części Pomorza Zachodniego odkryto złoża gazu ziemnego Trzebusz, Gorzysław N, Gorzysław S, Daszewo i Białogard. Skały zbiornikowe tych złóż znajdują się w utworach dolnego karbonu (np. Daszewo), górnego karbonu (np. Gorzysław) i czerwonego spągowca (np. Białogard) (Karnkowski, 1993). Badania geochemiczne gazu ziemnego i rozproszonej substancji organicznej utworów młodo-paleozoicznych przeprowadzone m.in. przez Grotek i in. (1998), Kotarbę i in. (1998, 2004) i Matyasik (1998) wykazały, że główne poziomy skał macierzystych zawierające kerogen typu III i III/II występują w obrębie utworów karbonu, zarówno dolnego jak i górnego. Utwory dewonu zawierające głównie kerogen typu II charakteryzują się słabym potencjałem węglowodorowym (Kotarba i in., 1998).

W pracy podjęto próbę wyjaśnienia genezy i mechanizmów procesów generowania gazu ziemnego występującego w tym rejonie w utworach karbonu i czerwonego spągowca na podstawie wyników badań składu cząsteczkowego i izotopowego.

Badany gaz ziemny pochodził z utworów karbonu dolnego i górnego lub z czerwonego spągowca z otworów zlokalizowanych w centralnej części bloku Kołobrzegu (odwierty: Białogard–2, –3 i –10 oraz Daszewo–13K i –21K) oraz odwiertów położonych w zachodniej części

tego bloku na pograniczu z blokiem Gryfic (Gorzysław–6, –7 i –10; ryc. 1).

Zarys budowy geologicznej

Bloki Kołobrzegu i Gryfic są położone na zachodzie kratonu wschodnio-europejskiego (East European Craton, EEC). Najczęściej przyjmuje się, że granica kratonu (ryc. 1) przebiega wzdłuż strefy uskokowej Koszalina (SUKo; Dadlez, 2000). Na obszarze bloku Kołobrzegu strefa ta jest także zachodnim zasięgiem tektonicznie zdeformowanych utworów dolnego paleozoiku. SUKo przebiegająca wzdłuż bloku Kołobrzegu zapewne jest rozłamem środkokraticznym, podobnie jak odcinek skandynawski (STZ) lineamentu Dobrudża–Oslo. SUKo ciągnąca się wzdłuż całej strefy tektonicznej Koszalina–Chojnic jest wschodnim obramowaniem strefy Teysseire’a-Tornquista (TTZ) i na południe od omawianego bloku Kołobrzegu oddziela platformę prekambryjską od platformy paleozoicznej.

Na obszarze bloku Kołobrzegu pod nasuniętymi utworami allochtonicznego paleozoiku dolnego występują platformowe osady autochtoniczne paleozoiku dolnego (Pokorski & Jaworowski, 2002), podobne do rozpoznanych na wychodniach południowej Skanii. Bloki Rugii, Wolina oraz Gryfic i Kołobrzegu są oderwanymi fragmentami kratonu (mikroterranami (?) Baltiki), do których od południa zadokował terran Pomorski (Dadlez, 2000) do strefy uskokowej Resko–Świdwin (SUR–Ś; ryc. 1).

Utwory dewonu zostały przedstawione na podstawie prac Miłaczewskiego (1986, 2002), Matyi (1993) i Dadleza (1978). Na opisywanym obszarze najstarsze utwory dewonu, leżące niezgodnie na utworach ordowiku, bądź syluru należą do środkowego eiflu. We wczesnym dewonie większa część opisywanego obszaru była erodowanym lądem. Miąższość utworów dewonu środkowego jest dość znaczna i na badanym obszarze przekracza 800 m. W eiflu w północnej części opisywanego obszaru były rozwinięte

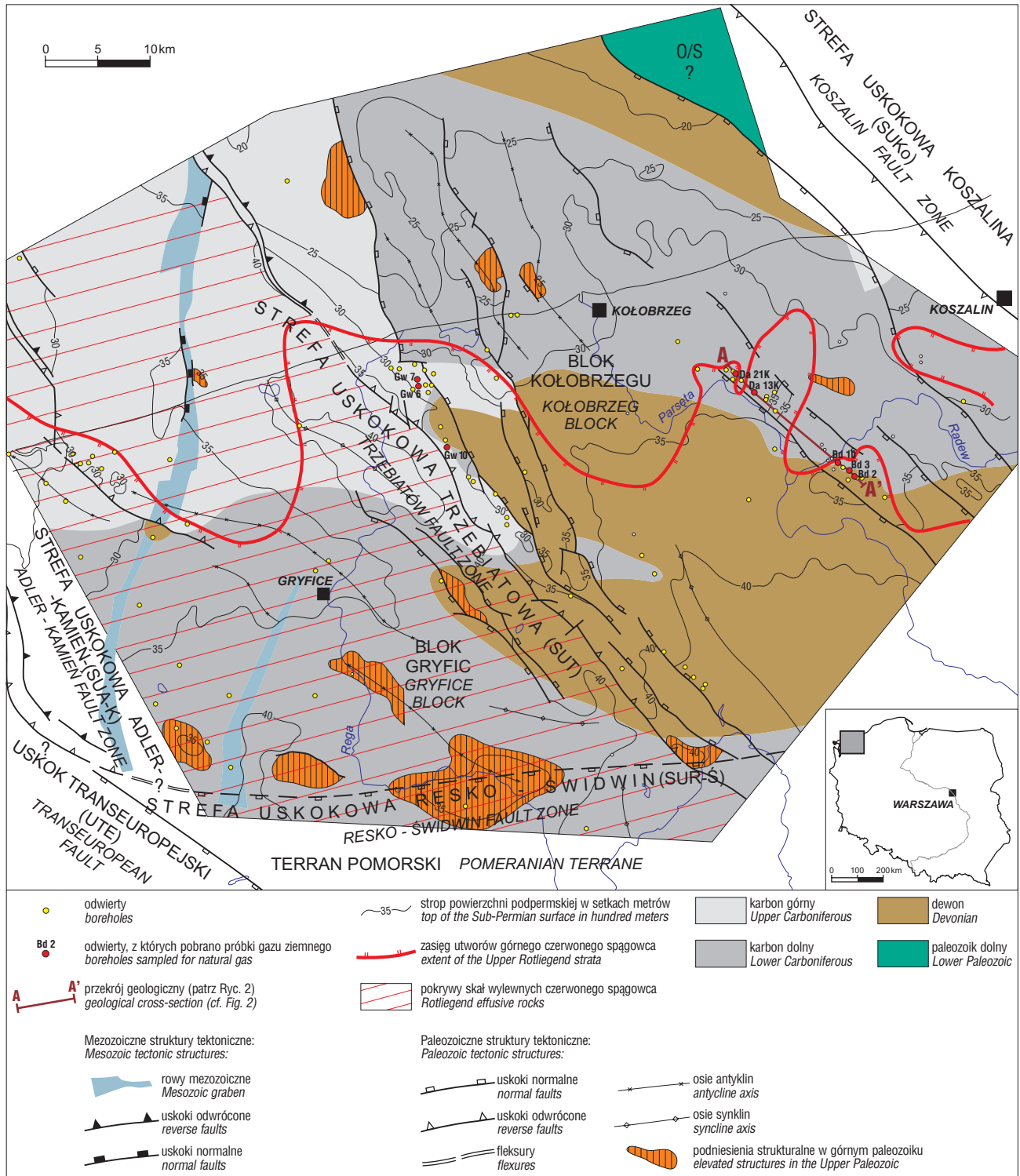
*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Zakład Surowców Energetycznych, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków: kotarba@uci.agh.edu.pl

**Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa,

***Przedsiębiorstwo Usług Laboratoryjnych i Geologicznych „PETROGEO” Sp. z o.o., Laboratorium w Pile, Pl. Staszica 9, 64-920 Piła

litofacie silikoklastyków (arenitów kwarcowych i wak, mułowców i iłowców) pochodzenia lądowego i płytkomorskiego. W południowej części obszaru natomiast, były zapewne rozwinięte morskie litofacie wapienne. Utwory żywetu występowały na całym opisywanym obszarze. W północnej części obszaru we wczesnym i późnym żywecie były rozwinięte litofacie silikoklastyków, w jego południowej części natomiast przez cały żywet — litofacie szarych

iłowców i margli. W środkowej części żywetu w centralnej części obszaru występują litofacie szarych wapieni i iłowców. We wschodniej części obszaru (a zwłaszcza dalej na wschód, już poza jego granicami) utworzyła się rampa węglanowa reprezentowana przez litofacie szarych wapieni i dolomitów organogenicznych. Skałami zbiornikowymi mogą być wapienie organogeniczne oraz kawerniste najwyższego żywetu. Miąższość dewonu górnego jest bardzo



Ryc. 1. Mapa geologiczna Pomorza Zachodniego bez utworów cechsztynu i mezozoiku z lokalizacją odwiertów, z których pobrano próbki gazu ziemnego
Fig. 1. Geological map of Western Pomerania without Zechstein and Mesozoic strata; showing location of the gas sampling wells

zmienna od kilkuset metrów w części północnej i centralnej do ponad 1000 m w części południowej.

We wczesnym franie na badanym obszarze (ryc. 1) zaznaczył się podział na dwie zasadnicze strefy litofacjalne. W północno-wschodniej części obszaru — litofacji płytkowodnych głównie szarych wapieni i dolomitów oraz strefę rozwoju litofacji głębokowodnych, ilasto-marglistych. Między tymi strefami litofacjalnymi przebiega wąska strefa graniczna, w której oba typy litofacji zająbiają się. Fran i famenie były czasem przeważającego rozwoju litofacji węglanowo-marglisto-ilastych. W famenie litofacje uległy pewnemu zróżnicowaniu, aczkolwiek przeważały wciąż litofacje wapienne i margliste. W środkowym famenie rozwinęły się charakterystyczne utwory organogeniczne zdominowane przez dwie odmiany litologiczne:

1) szare wapienie gruzłowe (ogniwo gościańskie) oraz

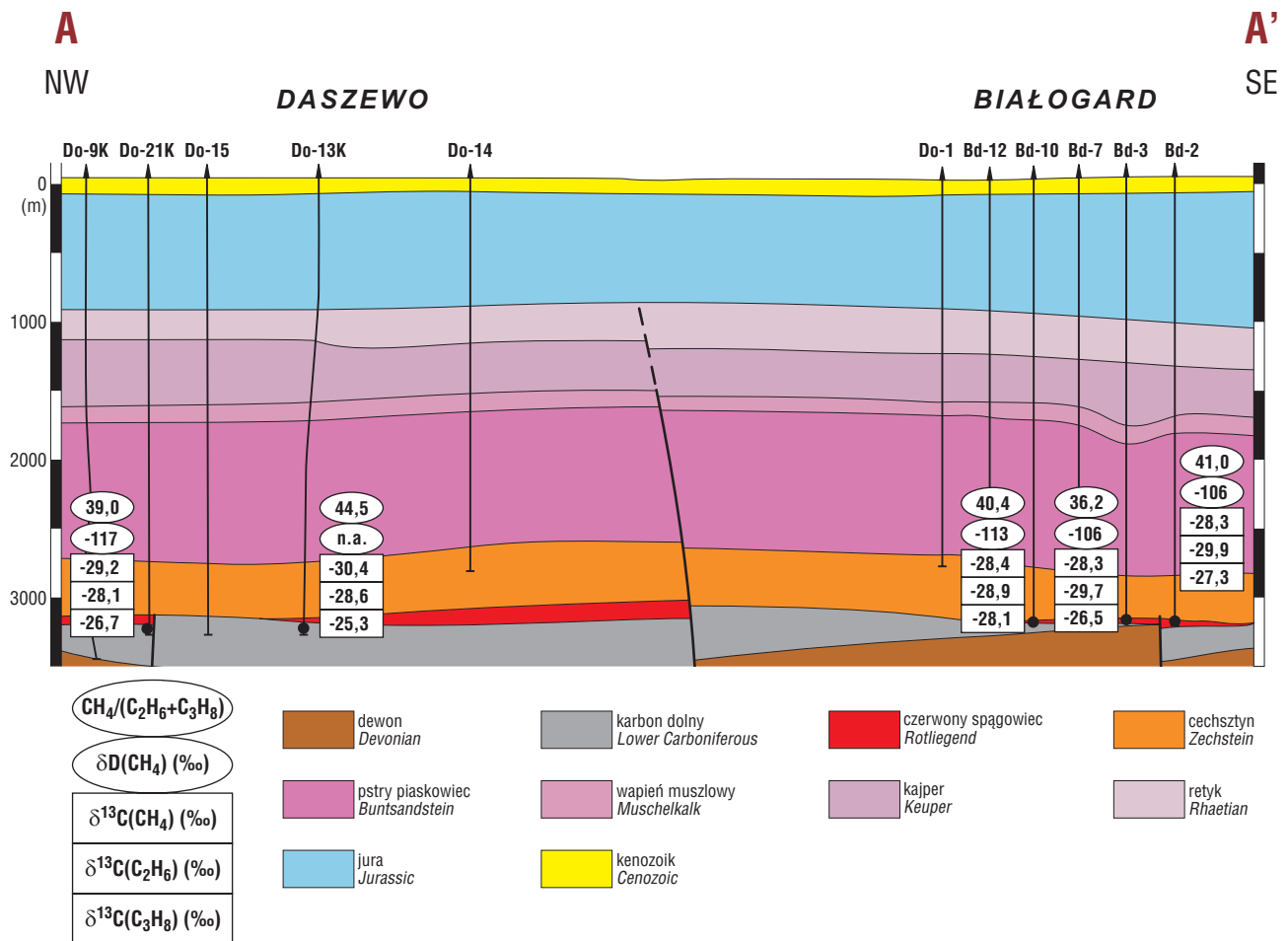
2) wapienie mikrytowe (organogeniczne — ogniwo z Bielicy).

W późnym famenie litofacje na opisywanym obszarze ułożyły się w dwie strefy: południową, z przeważającym rozwojem litofacji wapienno-marglisto-ilastych oraz północną i północno-wschodnią, w której powstały kwarcowe i węglanowe utwory klastyczne.

Utwory karbonu stwierdzono na obszarze bloków Kołobrzegu i Gryfic zarówno w ich części morskiej, jak i lądowej (ryc. 1, 2). Karbon dolny występuje dość szerokim

pasem wzdłuż wschodniej krawędzi kratonu, w obszarze Koszalina–Wierzchowa. Pas utworów karbonu dolnego kontynuuje się dalej na NW na obszar akwenu Bałtyku i prawdopodobnie przekracza strefę uskokuwą Trzebiatowa (SUT) rozciągając się dalej w kierunku zachodnim aż do strefy uskokuwej Adler–Kamień (SUK–A; ryc. 1).

Najnowszy formalny podział litostratygiczny karbonu dolnego strefy brzeżnej (Lipiec & Matyja, 1998) jest modyfikacją podziału Żelichowskiego (1987, 1995). Formacja z Sapolna (300 m) jest zbudowana z iłowców wapnistych oraz ciemnoszarych iłowców z przewarstwieniami margli i wapieni z fauną otwartego morza. Dolna granica tej formacji przebiega w górnym famenie, natomiast ok. 300-metrowy kompleks tych osadów jest zaliczany do turneju. Formacja ta reprezentuje względnie głębokowodny system rampy węglanowej (Lipiec & Matyja, 1998). Formacja piaskowców arkozowych z Gozdu (400 m) jest zbudowana z piaskowców arkozowych, wulkanoklastycznych z podrzędnym udziałem tufitów. Piaskowce mają spoiwo wapniste, niekiedy dolomityczne. Częste są przewarstwienia iłowców i margli, wapieni i wapieni oolitowych oraz iłowców wapnistych wapieni i anhydrytów. Formacja wapieni oolitowych z Kurowa (200 m) jest zbudowana z różnego rodzaju wapieni, greinstonów oolitowych lub oolitowo-szkieletowych, zdolomityzowanych. Ogniwo iłowców wapnistych z Grzybowa (do 300 m) zbudowane z iłowców, margli, wapieni i anhydrytów są



Ryc. 2. Przekrój geologiczny przez złoża gazu ziemnego Daszewo–Białogard i wskaźniki genetyczne badanego gazu ziemnego
Fig. 2. Geological cross-section through Daszewo–Białogard gas field and genetic ratios of analysed natural gases

oboczną formą formacji wapieni oolitowych z Kurowa. Osady te tworzyły się w płytkowodnych lagunach odgrodzonych od otwartego morza płycznami oolitowymi.

Formacje piaskowców arkozowych z Gozdu i wapieni ooidowych z Kurowa, łącznie z ogniwem iłowców wapienistych z Grzybowa, występują w wyższej części turneju. Formacja piaskowców kwarcowych z Drzewian (400 m) jest najwyższą jednostką litostratygraficzną dolnego karbonu (turnej-wizen) strefy Koszalina–Wierzchowa. Reprezentowana jest ona przez piaskowce kwarcowe, białe i czerwone z przewarstwieniami pstrych mułowców i iłowców z wtrąceniami anhydrytu i poziomami paleogleb. Są to osady, płytkiego litoralu i supralitoralu, delty, laguny i równi pływowej. Piaskowce tej formacji są najważniejszym poziomem zbiornikowym, o porowatości przekraczającej niekiedy 25%. Południowo-zachodni obszar występowania utworów karbonu dolnego charakteryzuje się profilami typowymi dla otwartego basenu i określany jest jako strefa Laska–Czaplinek (Lipiec & Matyja, 1998).

Współczesny obszar występowania utworów karbonu górnego jest znacznie mniejszy od zasięgu karbonu dolnego. Są to głównie utwory klastyczne, przeważnie piaskowce z przewarstwieniami mułowców i iłowców. Miąższość tych osadów zmienia się od 100 m na wschodzie, w rejonie Koszalina, do 700 m na zachodzie i ponad 1000 m na obszarze Bałtyku. Osady karbonu górnego leżą niezgodnie na skałach dewonu lub skałach różnych formacji karbonu dolnego. Dzisiejszy zasięg karbonu górnego na bloku Gryfic i w północnej części bloku Wolina kontynuuje się w kierunku północno-zachodnim poprzez obszar Morza Bałtyckiego, obejmując północne części wymienionych bloków i łączy się ze znanymi wystąpieniami karbonu górnego na wyspach Rugii i Hiddensee. Pomorski karbon górny застаł przez Żelichowskiego (1987, 1995) podzielony na formacje: Wolina (westfal A–B, ok. 250 m), Regi (westfal C–D, ok. 150 m) i Dżwiny (westfal D–stefan, ok. 200 m).

Sedymentacja klastycznych sekwencji czerwonego spagowca (Pokorski, 1990, 1998) rozpoczyna się po długotrwałej luce stratygraficznej, w czasie której z części obszaru platformy prekambryjskiej zostały usunięte utwory dewonu i karbonu. Wyniesiony i erodowany był również blok tektoniczny Kołobrzegu w mniejszym stopniu blok Gryfic (mikroterranie Baltiki), które w odróżnieniu od speplenizowanego kratonu (EEC) charakteryzowały się urozmaiconą morfologią. Na południową część obszaru bloków Kołobrzegu i Gryfic pod koniec czerwonego spagowca rozpoczyna się akumulacja utworów podgrupy Noteci. Dominują piaskowce pochodzenia fluwialnego z niekiedy znaczącym udziałem zlepieńców i piaskowców zlepieńcowatych, akumulowanych głównie w strefach brzeżnych równin aluwialnych oraz w paleodolinach rzek i potoków roztokowych.

W czerwonym spagowcu występują również magmowe skały wylewne (Pokorski, 1990). Największa miąższość tych skał jest notowana w morskiej i lądowej części bloku Wolina. Duże miąższości skał wylewnych występują także w lądowej, południowo-zachodniej części bloku Gryfic, w obszarze przyległym do strefy dyslokacyjnej Adler–Kamień (maksymalna miąższość została stwierdzona w otworach wiertniczych Moracz IG–1 ponad 600 m i Kamień Pomorski–7 — 521 m). Wschodnia część bloku

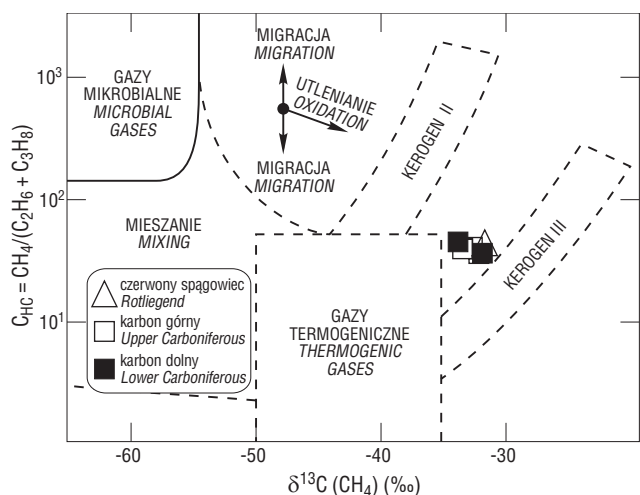
Gryfic przylegająca do strefy uskokuwej Trzebiatowa, charakteryzuje się małymi miąższościami skał wylewnych oscylującymi ok. 100 m. Na bloku Gryfic występują głównie skały kwaśne. Na bloku Kołobrzegu występują niewielkie, izolowane lokalne pokrywy skał wylewnych (obojętnych, zasadowych i kwaśnych) i piroklastycznych na ogół o małej miąższości do 238,5 m (Pokorski, 1990).

Metodyka analitycznych badań geochemicznych

Próbki gazu ziemnego pobrano bezpośrednio na głowicy odwiertów do wysokociśnieniowych butli stalowych. Analizę składu cząsteczkowego wykonano na chromatografach gazowych Hewlett Packard 5890 Seria II, Chrom 5 i Chrom 41 wyposażonych w detektory FID i TCD oraz odpowiedni zestaw kolumn. W celu oznaczenia składu trwałych izotopów w metanie, etanie i propanie wydzielono chromatograficznie te składniki, a następnie spalono w temperaturze 800°C nad tlenkiem miedzi w celu otrzymania dwutlenku węgla, który jest gazem roboczym dla spektrometru masowego. Analizę trwałych izotopów węgla wykonano na spektrometrze masowym Finnigan Delta lub MI–1201 i podano w konotacji δ względem wzorca PDB. Błąd oznaczenia $\delta^{13}\text{C}$ wynosi $\pm 0,2\%$. Wodę powstałą ze spalania metanu zredukowano do gazowego wodoru na metalicznym cynku. Pomiar składu trwałych izotopów wodoru w metanie wykonano na spektrometrze masowym Finnigan Delta i podano w konotacji δ względem wzorca SMOW. Błąd oznaczenia δD wynosi $\pm 3\%$.

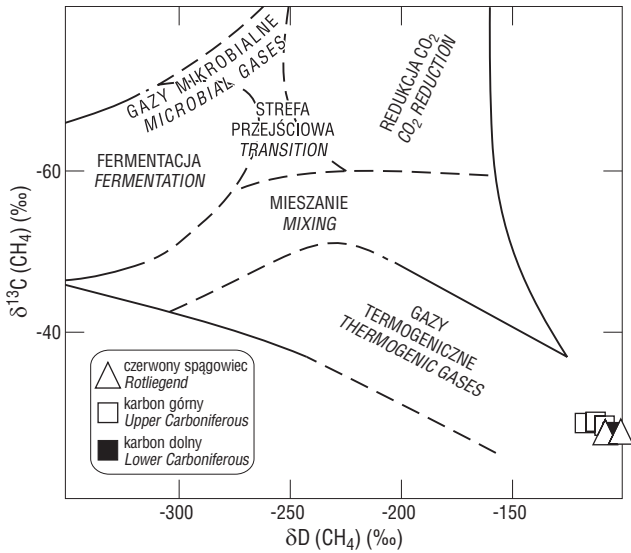
Skład cząsteczkowy i izotopowy oraz geneza gazu ziemnego

Analiza trwałych izotopów węgla i wodoru w metanie umożliwia ustalenie środowiska substancji macierzystej, z której powstały gazy na drodze przemian mikrobialnych lub termokatalitycznych (np. Berner & Faber, 1996; Kotarba, 1995; Rooney i in., 1995; Schoell, 1988; Whiticar,



Ryc. 3. Charakterystyka genetyczna gazu ziemnego w utworach karbonu dolnego, karbonu górnego i czerwonego spagowca przy użyciu korelacji C_{HC} — $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$. Klasyfikacja genetyczna gazów wg Whiticara (1994)

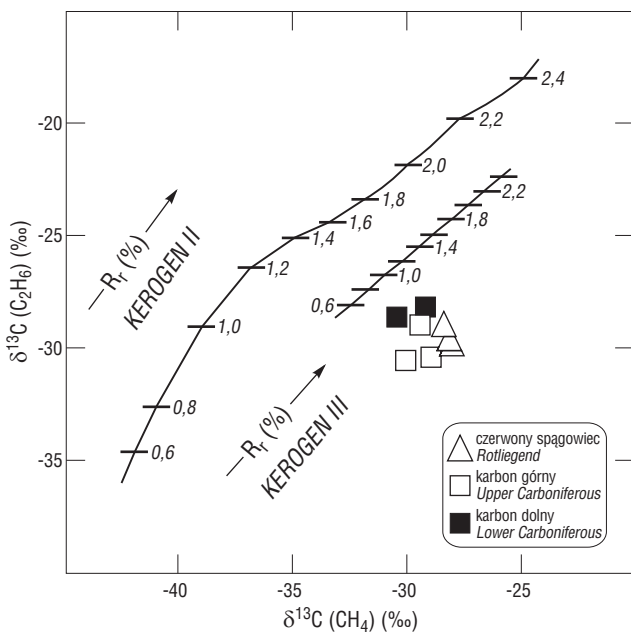
Fig. 3. Genetic characterization of natural gases from the Lower Carboniferous, Upper Carboniferous and Rotliegend strata using hydrocarbon index (C_{HC}) versus $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$. Compositional fields from Whiticara (1994)



Ryc. 4. Charakterystyka genetyczna gazu ziemnego w utworach karbonu dolnego, karbonu górnego i czerwonego spagowca przy użyciu korelacji $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ — $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$. Klasyfikacja genetyczna gazów wg Whiticara (1994)

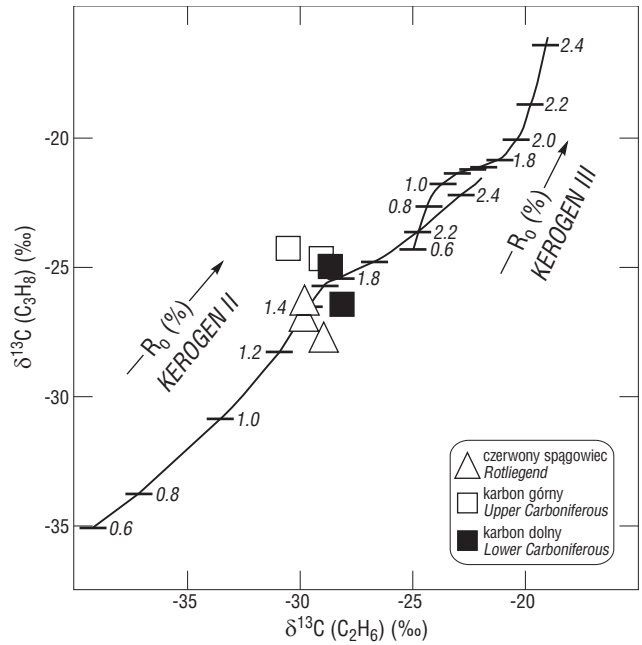
Fig. 4. Genetic characterization of natural gases from the Lower Carboniferous, Upper Carboniferous and Rotliegend strata using $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ versus $\text{D}(\text{CH}_4)$. Compositional fields from Whiticar (1994)

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



Ryc. 5. Charakterystyka genetyczna gazu ziemnego w utworach karbonu dolnego, karbonu górnego i czerwonego spagowca przy użyciu korelacji $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$ — $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$. Przebieg krzywych dla kerogenu typu II i III wg Bernera & Fabera (1996)

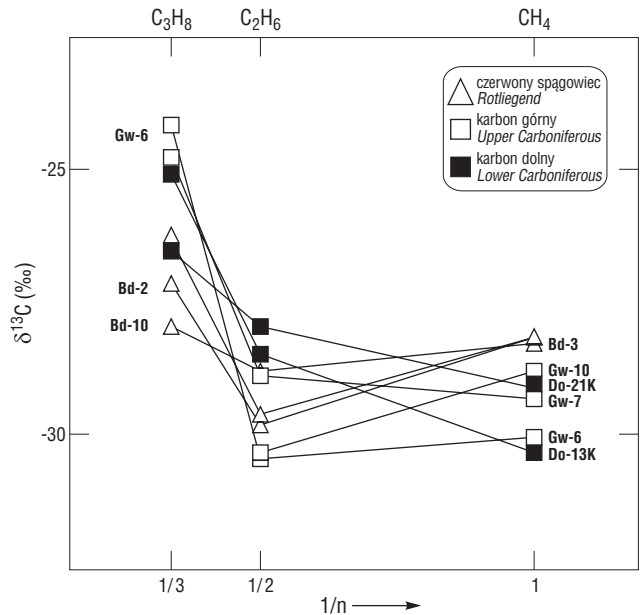
Fig. 5. Genetic characterization of natural gases from the Lower Carboniferous, Upper Carboniferous and Rotliegend strata using $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$ versus $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$. Position of the vitrinite reflectance curve for type III kerogen after Berner & Faber (1996)



Ryc. 6. Charakterystyka genetyczna gazu ziemnego w utworach karbonu dolnego, karbonu górnego i czerwonego spagowca przy użyciu korelacji $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ — $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$. Przebieg krzywych dla kerogenu typu II i III wg Bernera & Fabera (1996)

Fig. 6. Genetic characterization of natural gases from the Lower Carboniferous, Upper Carboniferous and Rotliegend strata using $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ versus $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$. Position of the vitrinite reflectance curve for type III kerogen after Berner & Faber (1996)

generowania (Berner & Faber, 1996; Prinzhofer i in., 2000). Na podstawie danych doświadczalnych oraz obliczeń teoretycznych wykazano, że wyniki badań składu trwałych izotopów węgla w metanie, etanie i propanie mogą stanowić podstawę określenia typu i stopnia przeobrażenia sub-



Ryc. 7. Skład trwałych izotopów węgla w metanie, etanie i propanie w gazie ziemnym akumulowanym w utworach karbonu dolnego, karbonu górnego i czerwonego spagowca. Układ wg Rooneya i in. (1995)

Fig. 7. Stable carbon isotope composition in methane, ethane and propane of natural gases from the Lower Carboniferous, Upper Carboniferous and Rotliegend strata. Arrangement after Rooney et al. (1995)

Tab. 1. Skład cząsteczkowy gazu ziemnego ze skał zbiornikowych czerwonego spągowca i karbonu
 Table 1. Molecular composition of natural gases from the Rotliegend and Carboniferous reservoirs

Odwiert <i>Well</i>	Kod <i>Code</i>	Głębokość <i>Depth (m)</i>	Skład cząsteczkowy (% obj.) <i>Molecular composition (vol.%)</i>								
			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
<i>Czerwony spągowiec Rotliegend</i>											
Białogard-2	Bd-2	3166-3182	50,0	1,10	0,12	0,009	0,002	0,012	48,5	0,06	0,17
Białogard-3	Bd-3	3142-3182	49,6	1,22	0,15	0,010	0,040	0,020	48,7	0,11	0,19
Białogard-10	Bd-10	3140-3180	50,5	1,12	0,13	0,001	0,029	0,020	47,9	0,10	0,18
<i>Karbon górny Upper Carboniferous</i>											
Gorzysław-6	Gw-6	2765-2820	47,7	1,12	0,20	0,030	0,061	0,074	50,6	0,11	0,17
Gorzysław-7	Gw-7	2794-2849	47,5	1,04	0,19	0,039	0,068	0,042	50,8	0,11	0,27
Gorzysław-10	Gw-10	2822-2858	45,3	1,14	0,11	0,023	0,024	0,026	53,2	0,15	0,25
<i>Karbon dolny Lower Carboniferous</i>											
Daszewo-13K	Do-13K	3236-3268	66,3	1,34	0,15	0,030	0,040	0,020	31,8	0,28	0,11
Daszewo-21K	Do-21K	3225-3253	65,9	1,50	0,19	0,031	0,046	0,045	31,9	0,24	0,11

stancji macierzystej dla tych gazów (Berner & Faber, 1996; Schoell, 1988; Whiticar, 1994). Na podstawie znormalizowanych parametrów i wskaźników składu cząsteczkowego i izotopowego gazu ziemnego jest też możliwa ocena trendów mieszania i migracji, a także szczelności pułapek złożowych (Prinzhofer & Pernaton, 1997; Prinzhofer i in., 2000).

Pochodzenie azotu zawartego w składzie gazu ziemnego jest różnorodne, powstawał on w różnych procesach abiogenicznych i biogenicznych, takich jak termiczny rozkład organicznych związków azotu kopalnej substancji

organicznej, reakcje abiogeniczne (juwenilne w płaszczu Ziemi) czy termiczny rozpad minerałów ilastych zawierających jony amonowe oraz z praatmosfery zatrzymanej w czasie sedymentacji lub mógł przedostawać się do kompleksu skalnego razem z infiltrującymi wodami powierzchniowymi (Everlien & Hoffman, 1991; Jenden i in., 1993; Gerling i in., 1997). Azot termogeniczny wydzielą się zazwyczaj podczas termicznych przeobrażeń kopalnej substancji organicznej (Kotarba, 1988). Na przykład, podczas przeobrażenia 1 kg węgla humusowych w zakresie od 0,4 do 2,5% w skali refleksyjności witytrynu (R_v)

Tab. 2. Wartości wskaźników geochemicznych i skład trwałych izotopów gazu ziemnego ze skał zbiornikowych czerwonego spągowca i karbonu

Table 2. Geochemical indices and stable carbon isotopes compositions of natural gases from the Rotliegend and Carboniferous reservoirs

Kod odwiertu <i>Well code</i>	Wskaźniki <i>Indices</i>							Trwałe izotopy <i>Stable isotopes (‰)</i>					
	C _{H₄}	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)
<i>Czerwony spągowiec Rotliegend</i>													
Bd-2	41,0	4,50	0,12	45,5	9,2	-1,6	2,6	-28,3	-106	-29,9	-27,3	n.a.	9,5
Bd-3	36,2	0,25	0,22	40,7	8,1	-1,4	3,2	-28,3	-106	-29,7	-26,5	-7,2	9,4
Bd-10	40,4	0,04	0,20	45,1	8,6	-0,5	0,8	-28,4	-113	-28,9	-28,1	-7,2	10,6
<i>Karbon górny Upper Carboniferous</i>													
Gw-6	36,2	0,49	0,23	42,6	5,7	-0,4	6,1	-30,1	n.a.	-30,5	-24,4	-12,2	4,9
Gw-7	38,7	0,57	0,23	45,7	5,5	0,4	4,0	-29,4	-112	-29,0	-25,0	n.a.	n.a.
Gw-10	36,1	0,96	0,33	39,7	10,0	-1,5	-	-28,9	-109	-30,4	n.a.	n.a.	n.a.
<i>Karbon dolny Lower Carboniferous</i>													
Do-13K	44,5	0,75	0,42	49,5	8,9	1,8	3,3	-30,4	n.a.	-28,6	-25,3	-8,9	12,6
Do-21K	39,0	0,67	0,36	43,9	7,9	1,1	1,4	-29,2	-117	-28,1	-26,7	-11,8	11,4

C_{H₄} = 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), δ¹³C₃₋₂ = δ¹³C(C₃H₈) - δ¹³C(C₂H₆)

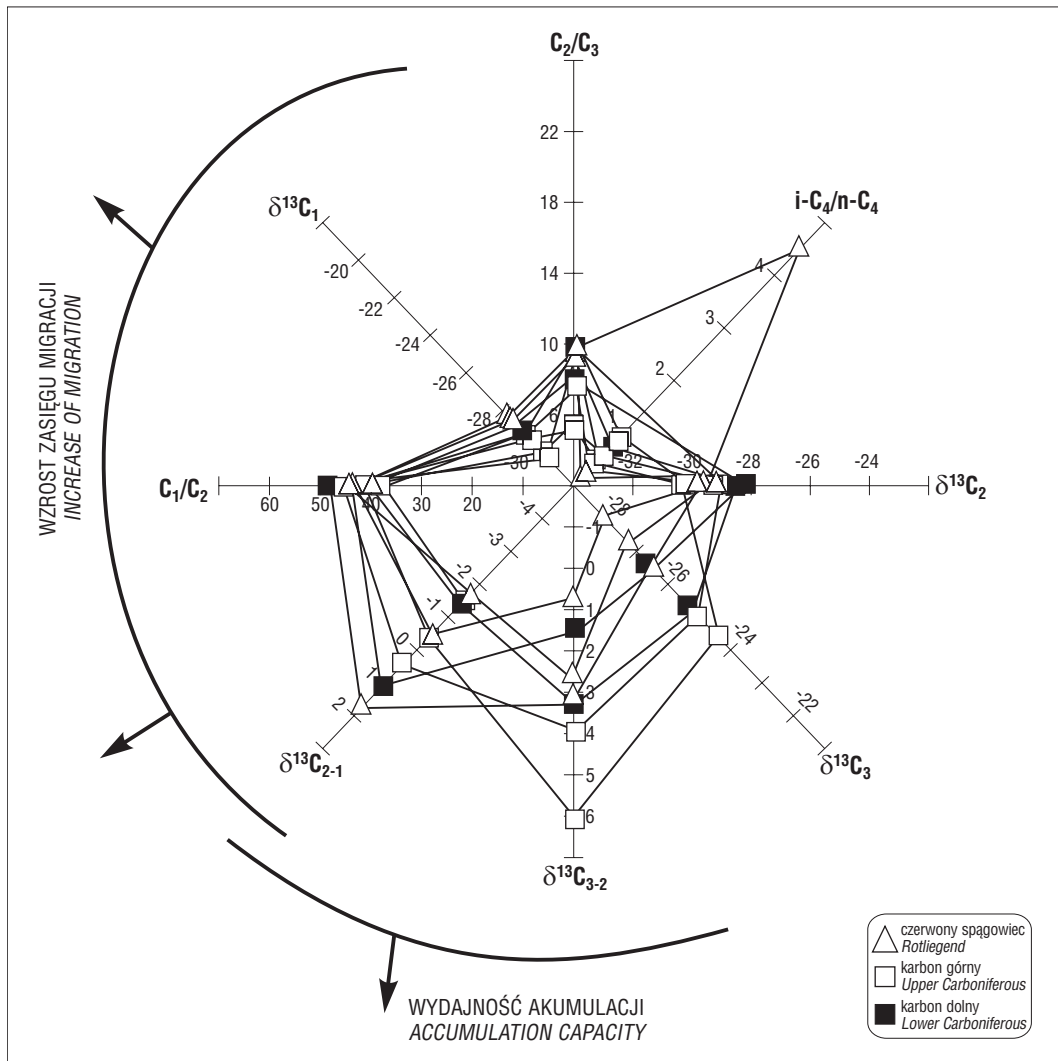
n.a. — nie analizowano, not analysed

wytwarza się ok. $3,5 \delta \text{ dm}^3 \text{ N}_2$ (Kotarba, 1988). Substancja sapropelowa jest bogatsza w związki azotowe, tak więc podczas jej przemian termokatalitycznych może wytworzyć się znacznie więcej azotu cząsteczkowego aniżeli z substancji humusowej. Proces wytwarzania azotu cząsteczkowego z substancji organicznej został również udokumentowany przez doświadczenia pirolityczne (Krooss i in., 1995; Gerling i in., 1997). Wartości $\delta^{15}\text{N}$ azotu cząsteczkowego w gazach ziemnych wahają się od -15 do 18‰ (Jenden i in., 1993; Gerling i in., 1997). Tak znaczne frakcjonowanie izotopowe jest uwarunkowane zarówno pierwotnymi czynnikami genetycznymi, jak i wtórnymi procesami zachodzącymi podczas migracji na kontakcie gaz-skała i gaz-płyny złożowe. W azocie wytworzonym podczas procesu uwęglenia wartości $\delta^{15}\text{N}$ wzrastają ze wzrostem stopnia przeobrażenia, na przykład w gazach górnokarbońskich północnej części Niemiec przy wzroście R_r od $0,8$ do $2,5\%$ wartości $\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2)$ zwiększają się od -15 do -5‰ (Stahl, 1977).

Głębokość zalegania opróbowanych poziomów gazo- nośnych w utworach czerwonego spągowca i karbonu

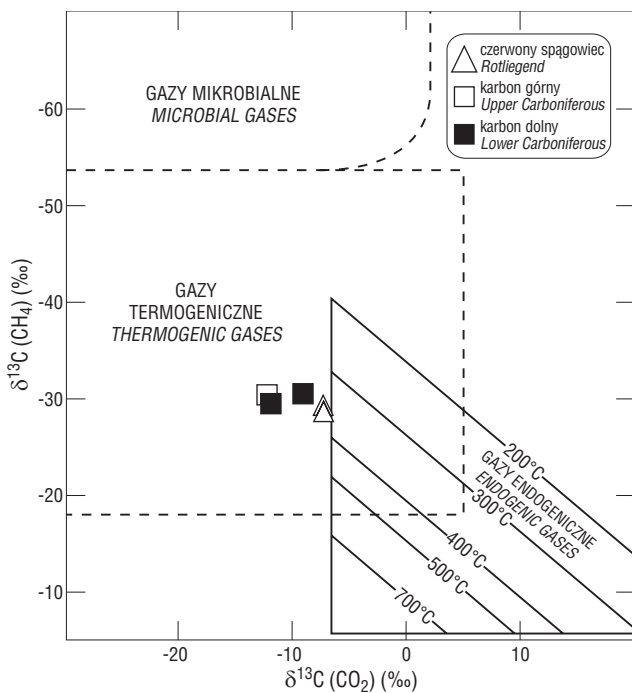
waha się od 2765 do 3268 m. Na ryc. 2 przedstawiono przekrój geologiczny przez złoża Dzaszewo i Białogard z charakterystyką izotopową badanych gazów. W składzie cząsteczkowym gazu ziemnego akumulowanego zarówno w pułapkach czerwonego spągowca, jak i karbonu dominuje metan, od $45,3$ do $66,3\%$ oraz azot od $31,8$ do $53,2\%$, (tab. 1). Stężenia innych składników wahają się w następujących przedziałach (tab. 1): etanu od $1,04$ do $1,50\%$, propanu od $0,11$ do $0,20\%$, *i*-butanu od $0,001$ do $0,039\%$, *n*-butanu od $0,002$ do $0,068\%$, dwutlenku węgla od $0,06$ do $0,28\%$, helu od $0,11$ do $0,27\%$.

Wartości wskaźników geochemicznych oraz stosunków izotopowych badanych gazów zmieniają się w następujących przedziałach (tab. 2): wskaźnik węglowodorowy $C_{\text{HC}} = \text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$ od $36,1$ do $44,5$, wskaźnik $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ od $0,04$ do $4,50$, wskaźnik CDMI $\{\text{CDMI} = [\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{CH}_4)] 100(\%) \}$ od $0,12$ do $0,42\%$, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ od $-30,4$ do $-28,3\text{‰}$, $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ od -117 do -106‰ , $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$ od $-30,5$ do $-28,1\text{‰}$ i $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ od $-28,1$ do $-24,4\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ od $-12,2$ do $-7,2\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2)$ od $4,9$ do $12,6\text{‰}$ (tab. 2).



Ryc. 8. Wykres GASTAR do określenia stopnia dojrzałości substancji macierzystej, zasięgu migracji i sposobu akumulacji gazu ziemnego w utworach karbonu dolnego, karbonu górnego i czerwonego spągowca. Uproszczony układ parametrów i wskaźników według Prinzhofera i in. (2000)

Fig. 8. GASTAR diagram for evaluation of maturity of organic matter, migration distance and mode of accumulation of natural gases from the Lower Carboniferous, Upper Carboniferous and Rotliegend strata. Simplified arrangement of parameters and indices after Prinzhofer et al. (2000)



Ryc. 9. Charakterystyka genetyczna gazów ziemnych w karbonie dolnym, karbonie górnym i czerwonym spągowcu na podstawie korelacji $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ — $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$. Klasyfikacja genetyczna wg Kotarby (2001)

Fig. 9. Genetic characterization of natural gases from the Lower Carboniferous, Upper Carboniferous and Rotliegend strata using $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ versus $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$. Compositional fields from Kotarba (2001)

Wyniki badań składu trwałych izotopów węgla w metanie, etanie i propanie oraz trwałych izotopów wodoru w metanie (ryc. 3–7) wskazują, że węglowodory te powstały w wyniku przeobrażeń termogenicznych macierzystej substancji organicznej. W skład macierzystej substancji organicznej wchodzi głównie kerogen III typu (ryc. 3, 5), z niewielką składową kerogenu II typu (ryc. 6). Skała macierzysta zawierająca ten typ kerogenu znajduje się w utworach karbonu dolnego i górnego (Kotarba i in., 2004). Przesunięcia izotopowe od krzywych przeobrażenia kerogenu (ryc. 5, 6) oraz „wahadłowy” układ krzywych izotopowych dla metanu, etanu i propanu (ryc. 7) świadczą, że zaszły co najmniej dwie fazy generowania węglowodorów, przy czym w pierwszej, na etapie przeobrażenia macierzystej substancji organicznej 0,6–0,8%, w skali refleksyjności wityrnytu, został wytworzony metan i wyższe węglowodory gazowe, w drugiej natomiast, na etapie przeobrażenia 1,4–1,8%, w skali refleksyjności wityrnytu powstał wyłącznie metan. Ta dwufazowość procesu generowania pokrywa się z wynikami modeli Karnkowskiego (1996) i Kotarby i in. (2004). Pierwsza faza wiąże się prawdopodobnie z karbońsko-permskim epizodem termicznym, a druga z epizodem mezozoicno-kenozoicznym (Karnkowski, 1996; Kotarba i in., 2004).

W wyniku migracji z karbońskiej strefy macierzystej gazy wypełniały pułapki złożowe, przy czym dominuje w nich gaz wytworzony w pierwszym etapie generowania. Rozkład wielkości parametrów i wskaźników geochemicznych na wykresie GASTAR (ryc. 8) potwierdza powyższe spostrzeżenia genetyczne oraz wskazuje na niewielki lub średni zasięg (ok. 10–20 km) migracji z wcześniejszej,

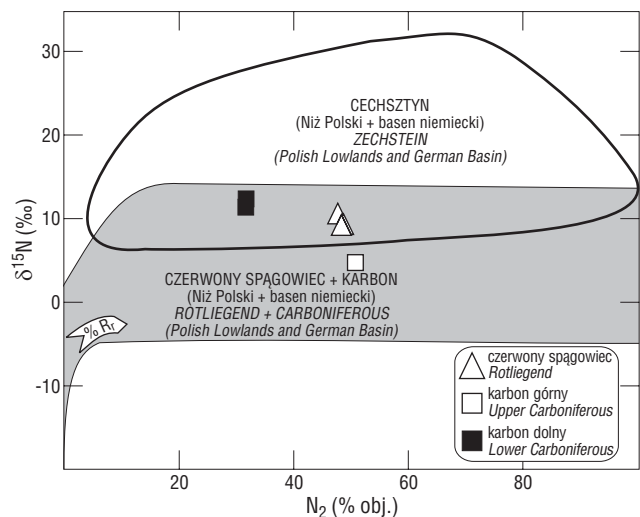
niskotemperaturowej fazy termogenicznej we wszystkich badanych gazach pomiędzy karbońską strefą generowania a pułapkami złożowymi, które wykazywały dobrą wydajność akumulacyjną. Skała macierzysta, z której wytworzył się wysokotemperaturowy metan termogeniczny drugiej fazy generowania, znajdowała się na znacznie większych głębokościach dalej na południu badanego obszaru, prawdopodobnie przy strefie uskoku Resko–Świdwin (ryc. 1). Migracja gazu odbywała się głównie poprzez przepuszczalne i porowate skały klastyczne czerwonego spągowca, a z drugiej fazy generowania częściowo również wzdłuż stref uskukowych w utworach karbonu i dewonu (ryc. 1).

Dwutlenek węgla występujący w niewielkich stężeniach w składzie badanych gazów wytworzył się wyłącznie w wyniku przeobrażeń termogenicznych (ryc. 9).

Skład trwałych izotopów azotu w gazowym azocie (ryc. 10) wskazuje, że najprawdopodobniej powstał w końcowym etapie termokatalitycznych przeobrażeń karbońskiej substancji organicznej, nie można jednak wykluczyć, że jego część jest abiogeniczna i związana z obecnością dolnopermskich skał wylewnych (np. Pokorski, 1990).

Podsumowanie

Wyniki badań składu trwałych izotopów węgla w metanie, etanie i propanie oraz trwałych izotopów wodoru w metanie wskazują, że węglowodory gazowe złóż Gorzysław S, Gorzysław N, Daszewo i Białogard powstały w wyniku przeobrażeń termogenicznych głównie kerogenu III typu, z niewielką składową kerogenu II typu. Nastąpiły co najmniej dwie termogeniczne fazy generowania, przy czym w pierwszej, niskotemperaturowej (karbońsko-permski epizod termiczny), przy stopniu przeobrażenia macierzystej substancji organicznej 0,6–0,8% w skali refleksyjności wityrnytu, został wytworzony metan i wyższe węglowodory gazowe, natomiast w fazie drugiej,



Ryc. 10. Korelacja składu trwałych izotopów azotu w gazowym azocie i jego stężenia w gazie ziemnym akumulowanym w utworach karbonu dolnego, karbonu górnego i czerwonego spągowca. Klasyfikacja genetyczna wg Gerlinga i in. (1997)

Fig. 10. Correlation between nitrogen stable isotope composition and its concentration in natural gases from the Lower Carboniferous, Upper Carboniferous and Rotliegend strata. Compositional fields from Gerling et al. (1997)

wysokotemperaturowej (mezozoicno-kenozoiczny epizod termiczny), przy stopniu przeobrażenia 1,4–1,8% w skali refleksyjności wityryny powstał wyłącznie metan. Gazy węglowodorowe pierwszej, niskotemperaturowej fazy generowania wytworzyły się zapewne z kerogenu III typu w poziomach macierzystych utworów dolnego i górnego karbonu i zalegających w niewielkiej lub średniej odległości od pułapek złożowych (ok. 10–20 km), które wykazały dobrą wydajność akumulacyjną. Metan wytworzony w fazie wysokotemperaturowej zapewne powstał z skały macierzystej tego samego typu genetycznego, zalegającej jednak na znacznie większych głębokościach na południu badanego obszaru prawdopodobnie przy strefie uskoku Resko–Świdwin. W pułapkach przeważa gaz wytworzony w pierwszej fazie generowania. Dwutlenek węgla występujący w niewielkich stężeniach w składzie badanych gazów wytworzył się wyłącznie w wyniku przeobrażeń termogenicznych, natomiast azot najprawdopodobniej powstał w końcowym etapie termokatalitycznych przeobrażeń karbońskiej substancji organicznej, nie można jednak wykluczyć, że jego część jest abiogeniczna i związana z obecnością dolnopermskich skał wylewnych.

Artykuł zawiera podsumowanie wyników badań rozproszonej substancji organicznej i gazu ziemnego wykonanych w ramach badań statutowych nr 11.11.140.970 finansowanych przez Komitet Badań Naukowych i wykonanych w Zakładzie Surowców Energetycznych Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Autorzy serdecznie dziękują recenzentom Panu P.H. Karnkowskiemu z Uniwersytetu Warszawskiego i P. Poprawie z Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie za cenne uwagi oraz Pani W. Więclaw z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie za pomoc w graficznym przygotowaniu ilustracji.

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.
- DADLEZ R. 1978 — Podpermskie kompleksy skalne w strefie Koszalińska-Chojnic. *Kwart. Geol.*, 22: 269–302.
- DADLEZ R. 2000 — Pomeranian Caledonides (NW Poland) fifty years of controversies: a review and new concept. *Geol. Quart.*, 44: 221–336.
- GERLING P., IDIZ E., EVERLIEN G. & SOHNS E. 1997 — New aspects on the origin of nitrogen in natural gas in Northern Germany. *Geol. Jahrbuch D* 103: 65–84.
- GROTEK I., MATYJA H. & SKOMPSKI S. 1998 — Dojrzałość termiczna materii organicznej w osadach karbonu obszaru radomsko-lubelskiego i pomorskiego. [W:] M. Narkiewicz (red.) — Analiza basenów sedymentacyjnych. *Prace Państw. Inst. Geol.*, 165: 245–254.
- JENDEN P.D., HILTON D.R., KAPLAN I.R. & CRAIG H. 1993 — Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields. In: Howell, D.G. (Ed.), *The future of energy gases*, U.S. Geological Survey Professional Papers 1570: 31–56.
- KARNKOWSKI P. 1993 — Złoża gazu ziemnego i ropy naftowej w Polsce. Tom 2 — Niż Polski, Geos, Kraków.
- KARNKOWSKI P.H. 1999 — Origin and evolution of the Polish Rotliegend basin. *Polish Geological Institute Special Papers*, 3: 93 p.
- KARNKOWSKI P.H. 1996 — Historia termiczna a generacja węglowodorów w rejonie struktury Dobrzyca (Pomorze Zachodnie). *Przegl. Geol.*, 44: 349–357.
- KOTARBA M. 2001 — Composition and origin of coalbed gases in the Upper Silesian and Lublin basins, Poland. *Org. Geochem.*, 32: 163–180.
- KOTARBA M. 1988 — Geochemiczne kryteria genezy gazów akumulowanych w serii węglonośnej górnego karbonu niecki wałbrzyskiej. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*, 42: 1–119.
- KOTARBA M. 1995 — Geochemia trwałych izotopów w poszukiwaniach naftowych. *Prz. Geol.*, 43: 988–992.
- KOTARBA M., KOSAKOWSKI P., KOWALSKI A., WIĘCŁAW D. 1998 — Wstępna charakterystyka geochemiczna substancji organicznej i potencjału węglowodorowego utworów dewonu obszaru radomsko-lubelskiego i pomorskiego [W:] Narkiewicz M. (red.) *Analiza basenów sedymentacyjnych Niżu Polskiego* *Prace Państw. Inst. Geol.*, 165: 207–214
- KOTARBA M., KOSAKOWSKI P., WIĘCŁAW D., GRELOWSKI C., KOWALSKI A., LECH S., MERTA H. 2004 — Potencjał węglowodorowy karbońskich skał macierzystych w utworach karbonu w przybałtyckiej części segmentu pomorskiego bruzdy śródpolskiej. *Prz. Geol.*, 52: 1156–1165.
- KROOSS, B.M., LITTKER, R., MÜLLER, B., FRIELINGS DORF, J., SCHWOCHAU, K. & IDIZ, E.F. 1995 — Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter: implications on the dynamics of natural gas accumulations. *Chem. Geol.*, 126: 291–318.
- LIPIEC M., MATYJA H. 1998 — Architektura depozycyjna basenu dolnokarbońskiego na obszarze pomorskim. [W:] M. Narkiewicz (red.) *Analiza basenów sedymentacyjnych Niżu Polskiego*. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 165: 101–111.
- MATYASIK I. 1998 — Charakterystyka geochemiczna skał macierzystych karbonu w wybranych profilach wiertniczych obszaru radomsko-lubelskiego i pomorskiego. [W:] M. Narkiewicz (red.) — *Analiza basenów sedymentacyjnych*. *Prace Państw. Inst. Geol.*, 165: 215–226.
- MATYJA H. 1993 — Upper Devonian of Western Pomerania. *Acta Geol. Pol.*, 43: 27–94.
- MILACZEWSKI L. 1986 — Devon na Pomorzu. *Mat. Konf. Nauk. Tuczno*: 77–88.
- MILACZEWSKI L. 2002 — Devon. [W:] J. Pokorski (red.) — *Budowa geologiczna bloków Gryfic i Kołobrzegu na zachodnim Pomorzu w aspekcie poszukiwań węglowodorów*. Projekt celowy KBN (praca niepublikowana, Archiwum PIG, Warszawa).
- POKORSKI J. 1990 — Czerwony spągowiec pobraża Pomorza Zachodniego i przyległego akwenu Bałtyku. *Kwart. Geol.*, 34: 79–92.
- POKORSKI J. 1998 — Late Rotliegend, Drawa subgroup (pl. 2), Notec subgroup (pl. 3) [W:] *Paleogeographical Atlas of the Epicontinental Permian and Mesozoic in Poland* (eds. R. Dadlez, S. Marek, J. Pokorski). *Państw. Inst. Geol. Warszawa*.
- POKORSKI J. & JAWOROWSKI K. 2002 — Głęboki badawczy otwór wiertniczy w strefie transeuropejskiego szwu tektonicznego na Pomorzu zachodnim. *Prz. Geol.*, 50: 175.
- 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. *AAPG Bull.*, 84: 1152–1172.
- ROONEY M., CLAYPOOL G.E. & CHUNG H.M. 1995 — Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons. *Chem. Geol.*, 126: 219–232.
- SCHOELL M. 1988 — Multiple origins of methane in the Earth. *Chem. Geol.*, 71: 1–10.
- 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*. *AAPG Mem.*, 60: 261–283.
- ŻELICHOWSKI A.M. 1987 — Karbon. Ogólna charakterystyka stratygraficzna. [W:] Raczynska A. (red.) — *Budowa geologiczna wału pomorskiego i jego podłoża*. *Pr. Inst. Geol.*, 119: 46–48.
- ŻELICHOWSKI A.M. 1995 — Western Pomerania. [In:] A. Zdanowski & H. Żakowa (eds) *The Carboniferous System in Poland*. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 148: 97–100.