

Charakterystyka rozproszonej materii organicznej warstw inoceramowych jednostki dukielskiej

Characteristics of dispersed organic matter in the Inoceramian Beds from the Dukla Unit

Konrad Ziemiński, Karol Spunda

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Scharakteryzowano skład i dojrzałość rozproszonej materii organicznej w warstwach inoceramowych jednostki dukielskiej na obszarze polskiego fragmentu Karpat zewnętrznych. Podstawą dokonanej charakterystyki były wyniki obserwacji mikroskopowych w świetle odbitym, połączonych z analizą refleksyjności wityryny. Uzupełniająco na wybranych próbkach przeprowadzono pirolizę Rock-Eval. Prace terenowe objęły 23 odsłonięcia, z których pobrano i przebadano w sumie 85 próbek, reprezentujących warstwy ciśnieńskie, łupkowe oraz – odsłaniające się w zachodniej części obszaru badań – warstwy inoceramowe (nierozdzielone). Skład macerałowy przebadanych próbek jest stosunkowo monotony. W analizowanych skałach dominuje materiał wityrynowo-inertynowy, zwykle z niewielkim dodatkiem macerałów grupy liptynytu. Macerały grupy wityryny reprezentowane są przez większe, przeważnie wydłużone fragmenty kolotelinytu oraz drobne fragmenty wityrodetrynytu. Ich łączny udział sięga maksymalnie 14% obj., przy czym zwykle nie przekracza 1% obj. Obserwowane macerały grupy inertynytu to w głównej mierze ostrokrawędziste fragmenty semifuzynytu i fuzynytu oraz drobny inertydetrynit, których udział najczęściej nie przekracza 2% obj. Macerały grupy liptynytu są najmniej licznie reprezentowaną grupą. Obserwuje się głównie alginity (lamalginity) oraz rzadziej sporynity, kutynity i liptodetrynity. Udział materii organicznej (wyznaczony na podstawie parametru TOC) mieści się w zakresie od 0,3% do 5,6%, przy czym w przypadku $\frac{3}{4}$ próbek nie przekracza 2%. Jest to materia organiczna reprezentująca III i IV typ kerogenu. Dojrzałość materii organicznej określono na podstawie pomiarów refleksyjności wityryny (R_o) oraz za pomocą parametru T_{max} . Oba parametry wskazały na stopień przeobrażenia termicznego badanych utworów na poziomie okna ropnego – od jego wczesnej fazy, poprzez fazę główną, aż do fazy późnej. Obserwuje się regionalny trend zmienności opisywanych parametrów R_o i T_{max} , wskazujący na wyższą dojrzałość utworów w części wschodniej badanego obszaru. Przebadane próbki charakteryzują się najczęściej niskim potencjałem generacyjnym i nie są dobrymi skałami macierzystymi.

Słowa kluczowe: macerały, refleksyjność wityryny, piroliza Rock-Eval, warstwy inoceramowe, jednostka dukielska.

ABSTRACT: The composition and maturity of the dispersed organic matter within the Inoceramian Beds of the Dukla Unit in the Polish part of the Outer Carpathians were characterized. The characteristics were based on the results of microscopic observations in reflected light, combined with the vitrinite reflectance measurements. In addition, Rock-Eval pyrolysis was performed for selected samples. The field work covered 23 outcrops, from which a total of 85 samples, representing Cisna Beds, Łupków Beds and undivided Inoceramian Beds were collected and analyzed. Maceral composition of the investigated samples is relatively monotonous. The analyzed rocks are dominated by vitrinite-inertinite material, usually with a small addition of the liptinite group macerals. Macerals of the vitrinite group are represented by larger, mostly elongated fragments of collotelinite and small fragments of vitrodetrinite. Their content reaches a maximum of 14 vol. %, but usually does not exceed 1 vol. %. Macerals of the inertinite group are mainly sharp-edged fragments of semifusinite and fusinite as well as fine inertodetrinite. Their content usually does not exceed 2 vol. %. Liptinite group macerals are the least represented group. Mainly alginite (lamalginit) and less frequently sporanite, cutinite and liptodetrinite are observed. The content of organic matter (determined on the basis of the TOC parameter) ranges from 0.3 to 5.6%, and in the case of $\frac{3}{4}$ of the samples it does not exceed 2%. Organic matter represents types III and IV of kerogen. The maturity of organic matter was determined based on the measurements of vitrinite reflectance (R_o) and the T_{max} parameter. Both parameters indicated the degree of thermal transformation of the organic matter at the level of the oil window – from its early to late phase. A regional trend of variability of the described R_o and T_{max} parameters is observed, indicating a higher maturity in the eastern part of the study area. The investigated samples have usually low generation potential and can be considered as poor source rocks.

Key words: macerals, vitrinite reflectance, Rock-Eval pyrolysis, Inoceramian Beds, Dukla Unit.

Autor do korespondencji: K. Ziemiński, e-mail: konrad.ziemiński@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 21.12.2022 r. Zatwierdzono do druku: 10.03.2023 r.

Wstęp

Niniejsze opracowanie poświęcone jest charakterystyce rozproszonej materii organicznej w warstwach inoceramowych jednostki dukielskiej na obszarze polskiego fragmentu Karpat zewnętrznych. Jest kontynuacją myśli badawczej podjętej w poprzednich badaniach (Ziemiainin i Spunda, 2022), kiedy to przeanalizowano skład macerałowy i dojrzałość materii organicznej w głównych wydzieleniach litostratygraficznych tej jednostki. Uzyskane wtedy wyniki, ze względu na rozległość obszaru i stosunkowo niewielką liczbę przebadanych próbek, mogły być traktowane jedynie jako wstęp do zagadnienia. Nie zmienia to faktu, że zgromadzone dane wyraźnie wskazały, że obok tradycyjnie wzbudzających zainteresowanie warstw menilitowych również warstwy inoceramowe są ciekawym obiektem badań. Takie stanowisko argumentować można zarówno zdecydowanie odmiennym (w stosunku do warstw menilitowych) składem macerałowym, jak też zmiennością stopnia dojrzałości. Praca stanowi zatem naturalne rozwinięcie wcześniejszych badań, a jej głównymi celami były: w pierwszej kolejności – scharakteryzowanie składu materii organicznej warstw inoceramowych na podstawie próbek pobranych z większej liczby odsłoneń, a następnie – przeanalizowanie stopnia dojrzałości materii organicznej w nich obecnej zarówno w skali odsłoneń, jak też całego obszaru objętego badaniami. Uzyskane dane mogą być wykorzystane w pracach związanych z modelowaniem procesów generacji węglowodorów na obszarze Karpat.

Opracowania naukowe z rejonu Karpat dotyczące charakterystyki rozproszonej materii organicznej lub też prace, w których wspomniano o wynikach tego typu badań, są stosunkowo nieliczne (np. Koltun, 1992; Krüge et al., 1996; Kotulová, 2004; Semyrka, 2009; Kosakowski et al., 2009, 2018; Zielińska, 2012; Waliczek et al., 2017; Wendorff et al., 2017; Ziemiainin, 2017, 2018, 2019, 2020; Wójcik-Tabol et al., 2019; Ziemiainin i Spunda, 2022). Co więcej, większość z nich skupia się jedynie na najbardziej interesującej z punktu widzenia złóż węglowodorów formacji w Karpatach, tj. warstwach menilitowych. O materii organicznej warstw inoceramowych wspomina się niezwykle rzadko. Wyniki ilościowego rozpoznania geochemicznego dla 107 próbek z jednostki skolskiej (Kosakowski et al., 2009) wskazują, że warstwy inoceramowe są słabą skałą macierzystą i jedynie lokalnie można je uznać za skały o dobrej macierzystości. Wartości parametru TOC nie przekraczają tu 0,94%, parametr T_{max} z kolei mieści się w przedziale od 425°C do 454°C (brak pomiarów refleksyjności witrynytu), natomiast HI wynosi od 16 do 139 (Kosakowski et al., 2009). Późniejsze badania (Kotarba et al., 2014) również potwierdzają słaby potencjał generacyjny warstw inoceramowych. Ich autorzy przebadali 48 próbek z jednostki skolskiej. Uzyskane wartości

TOC nie przekraczają 1,88%, parametr T_{max} wynosi od 428°C do 474°C (brak pomiarów refleksyjności witrynytu), a wskaźnik HI mieści się w przedziale 18–138. W obu przypadkach mamy zatem do czynienia z materią organiczną utworzoną z gazotwórczego kerogenu typu III, znajdującą się w fazie niedojrzałej lub w fazie wczesnego okna ropnego.

Metodyka i materiał badawczy

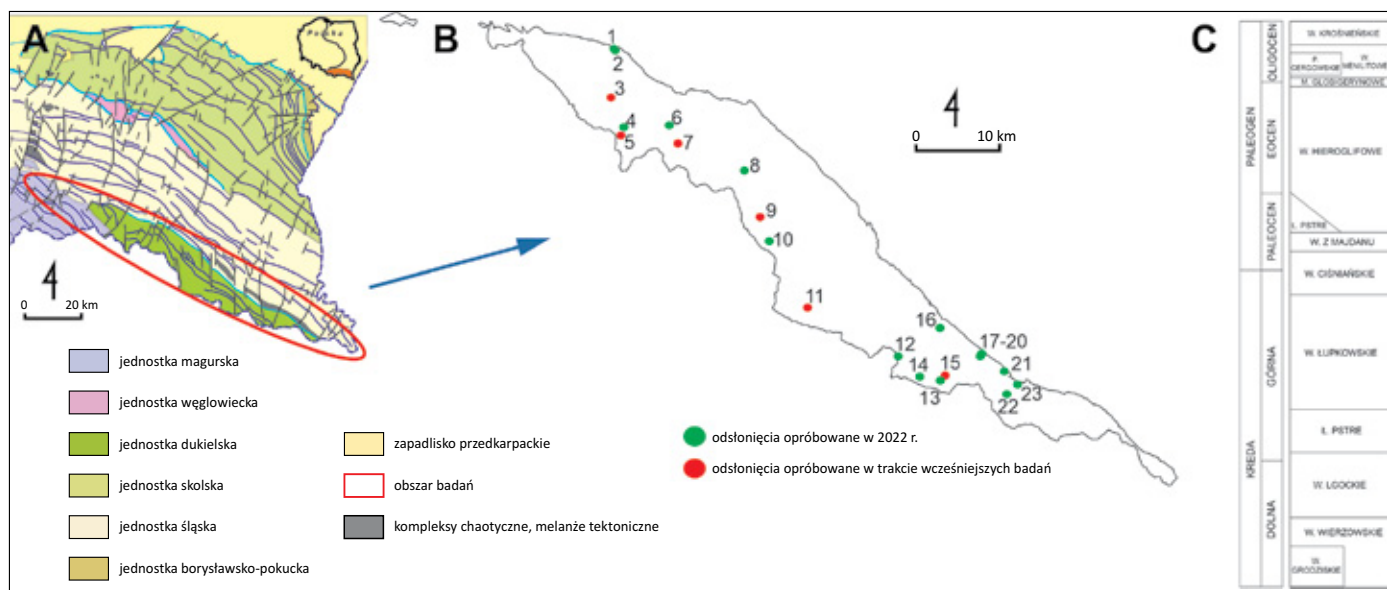
Prace terenowe

Prace terenowe objęły 17 odsłoneń, z których do dalszych badań pobrano 73 próbki. Dodatkowo skorzystano również z archiwalnych wyników badań – było to 12 próbek pobranych z sześciu odsłoneń. W sumie dysponowano zatem 85 próbkami z 23 odsłoneń (rysunek 1). Zgromadzony materiał uwzględniał zmienność litofacjalną warstw inoceramowych w obrębie jednostki dukielskiej, dlatego też pobrany materiał pochodził zarówno z warstw ciśnieńskich (odsłoneń: Wisłok Górny, Dołżyca 4, Radoszyce, Majdan, Przysłup 3 i 4, Smerek 2), jak i łupkowych (odsłoneń: Zubeńsko, Solinka, Roztoki Górne 1–3, Przysłup 1 i 2, Strzebowiska, Smerek 1) oraz odsłaniających się w zachodniej części analizowanego obszaru warstw inoceramowych nierozdzielonych (odsłoneń: Kamionka 1 i 2, Daliowa, Lipowiec 1 i 2, Wola Niżna, Wola Wyżna). Warstwy inoceramowe nierozdzielone wykształcone są jako piaskowce cienko-, średnio- i gruboławicowe oraz łupki i margle fukoidowe o łącznej miąższości od 600 m (Kopciowski, 2015) do 1200 m (Gierat-Nawrocka i Zuchiewicz, 1991). Warstwy ciśnieńskie to kompleks gruboławicowych piaskowców z wkładkami piaskowców średnioławicowych i łupków. Osiągają one miąższość około 1200 m (Jankowski i Ślęczka, 2014). Z kolei warstwy łupkowe wykształcone są jako kompleks ciemnoszarych, czarnych i brunatnych łupków oraz obecnych podrzędnie mułowców i piaskowców cienkoławicowych. Ich miąższość dochodzi do 900 m (Jankowski i Ślęczka, 2014).

Mikroskopia optyczna

Analizy mikroskopowe polegały na badaniach w świetle odbitym oraz UV przy użyciu polerowanych zglądów. Przeprowadzone zostały na mikroskopie Carl Zeiss Axioplan przy 500-krotnym powiększeniu, w imersji (olejek Immersol 518 N, $n = 1,518$).

W pierwszej kolejności wykonano analizę planimetryczną (zliczono 500–600 punktów), mającą na celu w głównej mierze zbadanie proporcji pomiędzy zawartością w analizowanych próbkach macerałów z trzech grup – witrynytu, inertynitu oraz liptynytu. Następnie przeprowadzono pomiary refleksyjności witrynytu, przy czym unikano pomiarów na ziarnach



Rysunek 1. A – obszar badań i lokalizacja odsłoneń na tle wschodniej części polskiego fragmentu Karpat zewnętrznych (Jankowski, 2008; Jankowski i Probulski, 2011, zmieniony); B – lokalizacja odsłoneń (jednostka dukielska); C – uproszczony profil litostratygraficzny jednostki dukielskiej (Dziadzio et al., 2006, zmodyfikowany)

Figure 1. A – Investigated area within the eastern part of Polish Carpathians (Jankowski, 2008, Jankowski and Probulski, edited); B – localization of outcrops (Dukla Unit); C – simplified lithostratigraphy of the Dukla Unit (Dziadzio et al., 2006, modified)

Odsloniecia/Outcrops: 1 – Kamionka 1; 2 – Kamionka 2; 3 – Daliowa; 4 – Lipowiec 1; 5 – Lipowiec 2; 6 – Wola Niżna; 7 – Wola Wyżna; 8 – Wisłok Górny; 9 – Dołżyca 4; 10 – Radoszyce; 11 – Zubeńsko; 12 – Solinka; 13 – Roztoki Górne 1; 14 – Roztoki Górne 2; 15 – Roztoki Górne 3; 16 – Majdan; 17 – Przysłup 1; 18 – Przysłup 2; 19 – Przysłup 3; 20 – Przysłup 4; 21 – Strzebowiska; 22 – Smerek 1; 23 – Smerek 2

redeponowanych (o wyższej refleksyjności) oraz tych, które nasycone były substancją lipoidalną (obniżającą refleksyjność), a także takich, których wielkość bądź jakość wypolerowanej powierzchni nie gwarantowały uzyskania wiarygodnego wyniku pomiaru. Przed przystąpieniem do wykonania pomiarów mikroskop skalibrowano, używając do tego celu dwóch standardów o zdefiniowanej refleksyjności (najczęściej były to szafir: $R_o = 0,593\%$ i granat: $R_o = 0,900\%$). Wyniki uzupełniono o dokumentację fotograficzną.

Piroliza Rock-Eval

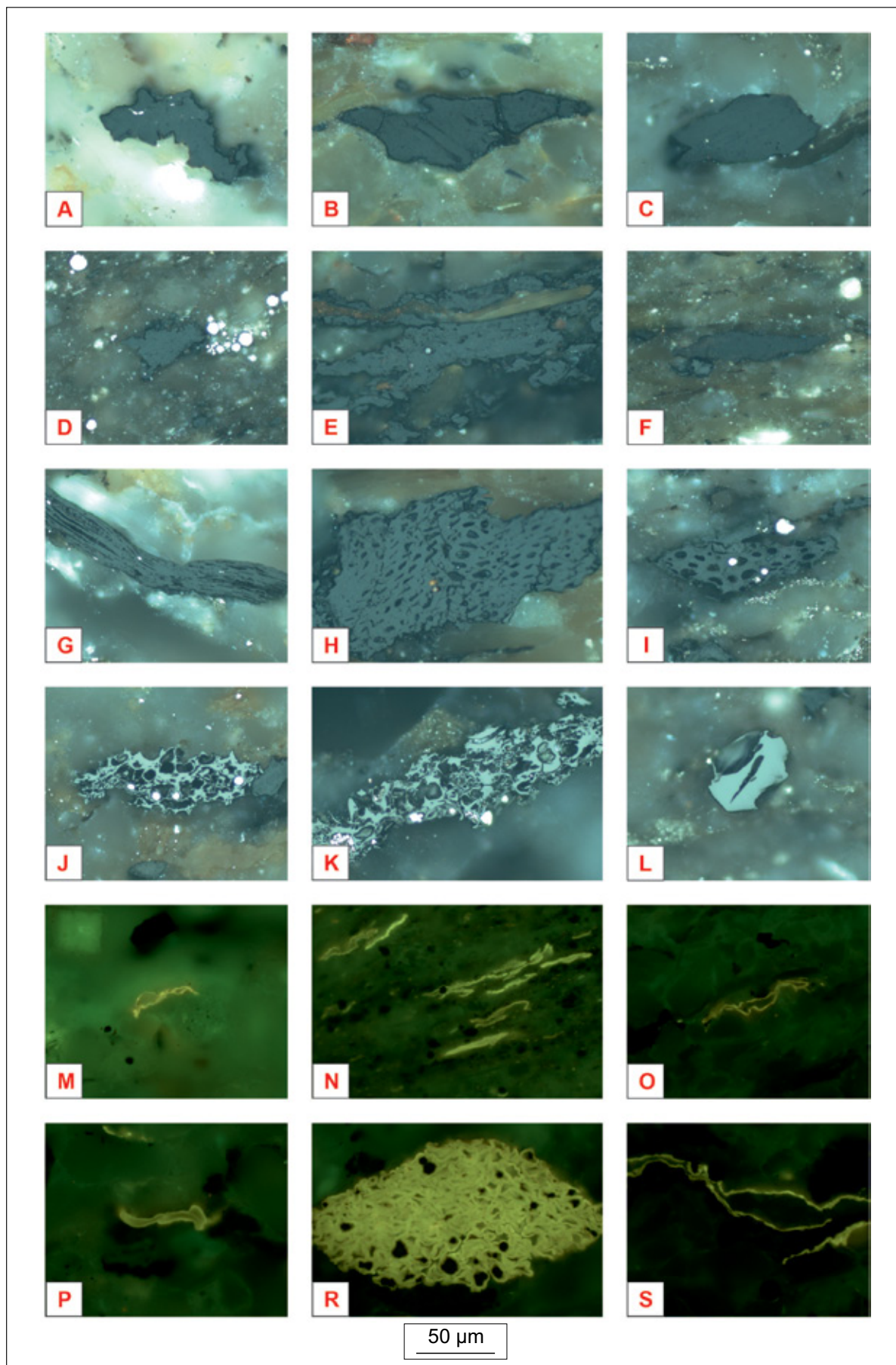
Analiza pirolityczna Rock-Eval została wykonana przy użyciu aparatury Rock-Eval-6. W wyniku przeprowadzonego badania uzyskano szereg parametrów, z których najważniejsze z punktu widzenia niniejszego opracowania to: TOC – całkowita zawartość węgla organicznego, liczona jako suma węgla zawartego w wolnych węglowodorach (S_1), węglowodorach powstałych podczas krakingu kerogenu (S_2) oraz CO i CO₂ powstałych podczas spalania węgla organicznego; T_{max} – temperatura określana w punkcie maksimum piku S_2 , czyli z punktu maksimum generowania węglowodorów; HI – wskaźnik wodorowy, liczony jako S_2/TOC , wyrażony w mg węglowodorów na g TOC; OI – wskaźnik tlenowy OI liczony jako S_3/TOC (S_3 – CO₂ ze źródła organicznego), wyrażony w mg CO₂ na g TOC.

Wyniki

Skład macerałowy

Skład macerałowy przebadanych próbek jest stosunkowo monotony. Dominuje tu materiał wityrynitowo-inertynitowy, zwykle z niewielkim dodatkiem macerałów grupy liptynit (rysunki 2 i 3, tablica 1). Wielkość obserwowanych fragmentów zmienia się w szerokim zakresie od kilku do kilkuset mikrometrów, przy czym ich wysortowanie w obrębie próbki jest zazwyczaj stosunkowo dobre.

Macerały grupy wityrynit reprezentowane są przez większe, przeważnie wydłużone fragmenty kolotelinitu oraz drobne (<10 μm) fragmenty wityrynit o kształcie zbliżonym do owalnego. Fragmenty wityrynit często wykazują pewną zmienność w zakresie pomierzonej refleksyjności – od fragmentów ciemniejszych (tzw. ciemnego wityrynit) o zaniżonej refleksyjności po fragmenty wityrynit redeponowanego o wyższej refleksyjności. Udział macerałów grupy wityrynit sięga maksymalnie 14% obj. (Roztoki Górne 2), przy czym w przypadku 85% przebadanych próbek nie przekracza 1% obj. Średni udział macerałów grupy wityrynit w obrębie warstw inoceramowych nierozdzielonych, jak również warstw ciśniańskich i łupkowskich jest zbliżony i nie ma tu większych różnic. W obrębie warstw inoceramowych nierozdzielonych macerały grupy wityrynit najliczniej obserwuje się w odsłonięciach:



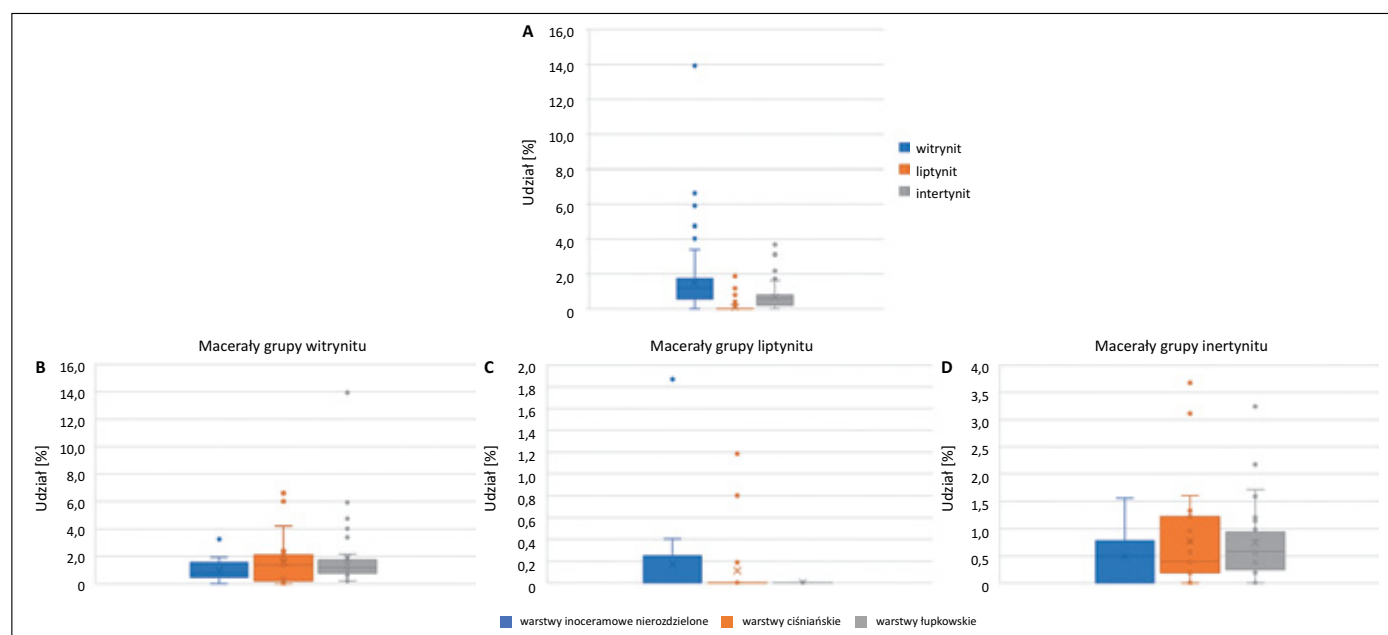
Tablica 1. Skład macerałowy analizowanych skał
Plate 1. Maceral composition of the investigated rocks

Objaśnienia do Tablicy 1:

- A–F.** Fragmenty kolotelinitu, o zróżnicowanej wielkości i refleksyjności: A – Wola Niżna; B – Lipowiec 1; C – Kamionka 2; D – Przysłup 2; E – Roztoki Górne 2; F – Smerek 2.
- G–L.** Ostrokrawędziste fragmenty semifuzynitu (G–I) i fuzynitu (J–L), charakteryzujące się wysoką refleksyjnością i różnorodnym stanem zachowania pierwotnej struktury komórkowej: G – Wola Niżna; H – Roztoki Górne 2; I – Solinka; J – Wola Niżna; K – Kamionka 2; L – Solinka.
- M–O.** Fragmenty drobnego lamalginitu: M – Wola Niżna; N – Kamionka 2; O – Lipowiec 1.
- P.** Pojedynczy sporynit, Wisłok Górny.
- R.** Większe nagromadzenie sporynitu – sporangium, Kamionka 2.
- S.** Fragmenty kutynitu, Wisłok Górny.
- A–L.** Światło odbite.
- M–S.** Światło UV.

Explanations to Plate 1:

- A–F.** Collotelinite fragments of diverse size and reflectance; A – Wola Niżna; B – Lipowiec 1; C – Kamionka 2, D – Przysłup 2; E – Roztoki Górne 2, F – Smerek 2.
- G–L.** Sharp-edged fragments of semifusinite (G–I) and fusinite (J–L), characterized by high reflectance and differentiated preservation of the cellular structure.
- M–O.** Fine lamalginite; M – Wola Niżna; N – Kamionka 2; O – Lipowiec 1.
- P.** Sporinite, Wisłok Górny.
- R.** Accumulation of sporinites – sporangium, Kamionka 2.
- S.** Elongated cutinite fragments, Wisłok Górny.
- A–L.** Reflected light.
- M–S.** UV mode.

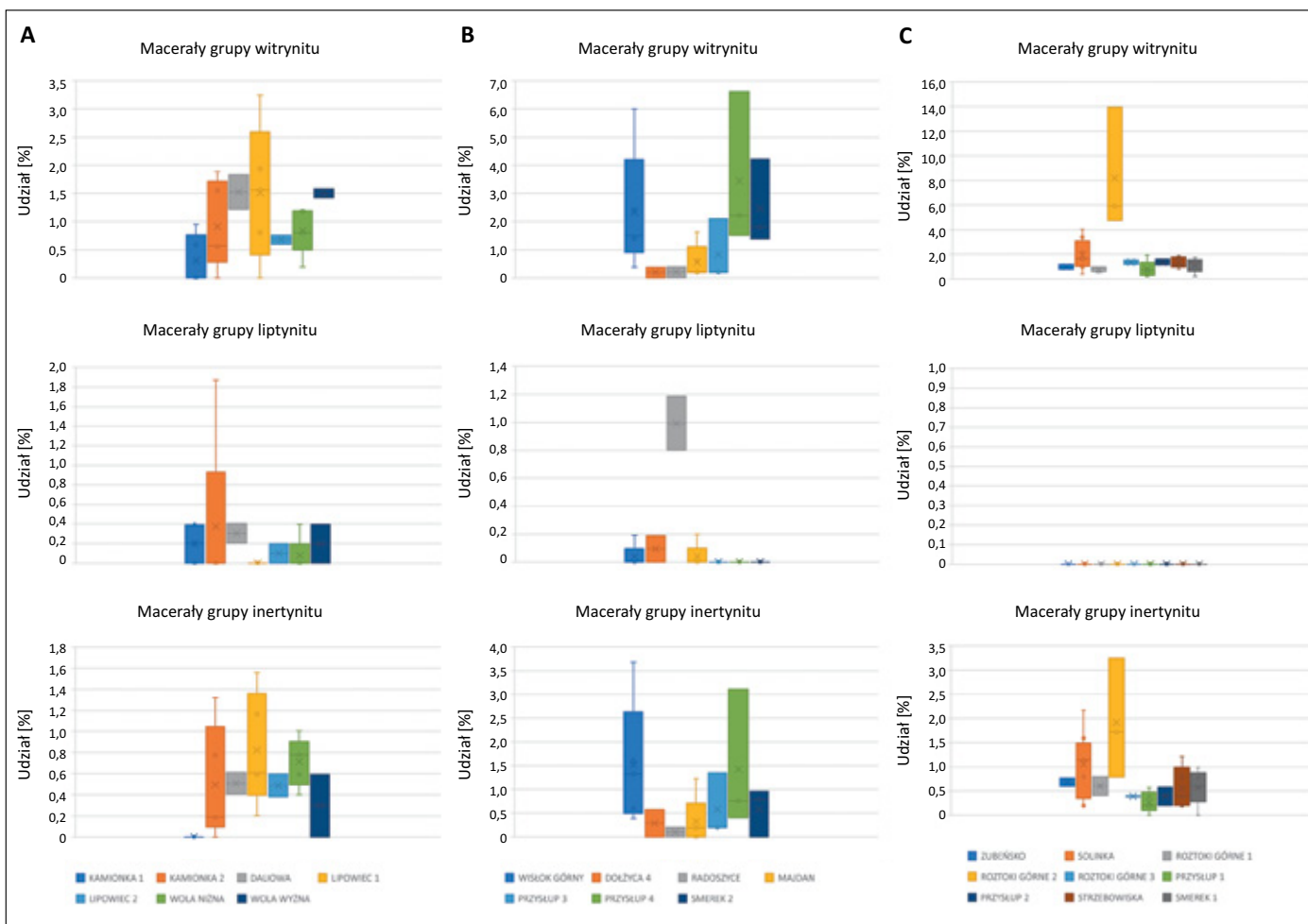


Rysunek 2. Zakres zmienności udziału poszczególnych grup macerałów w ogóle przebadanych próbek (A) oraz w poszczególnych wydzieleniach litostratigraficznych (B–D)

Figure 2. Range of maceral groups content in the total of the examined samples (A) and within individual lithostratigraphic divisions (B–D)

Kamionka 1 i 2, Daliowa i Wola Wyżna. W warstwach ciśniańskich macerały grupy wityrynytu są najliczniejsze w próbkach z Wisłoka Górnego, Przysłupu 4 oraz Smerka 2, natomiast w obrębie warstw łupkowskich próbki szczególnie bogate w wityrynit pobrane zostały z odsłoneń Solinka i Roztoki Górne 2. Próbkę z odsłoneń Roztoki Górne 2 są nadzwyczaj bogate w macerały wityrynytu i wyróżniają się pod tym względem nie tylko w obrębie warstw łupkowskich, ale także wszystkich opróbowanych lokalizacji.

Macerały grupy inertynytu reprezentowane są w głównej mierze przez ostrokrawędziste fragmenty semifuzynitu i fuzynitu oraz drobny (<10 μm) inertodetrynit. Ich kształt, wielkość i stopień zachowania pierwotnej struktury komórkowej zmieniają się w szerokim zakresie. Refleksyjność semifuzynitu jest zawsze niższa od refleksyjności fuzynitu (w obrębie tej samej próbki). Semifuzynit jest też zwykle nieco częściej obserwowany. W wielu próbkach udział macerałów grupy inertynytu jest zbliżony do udziału macerałów grupy wityrynytu



Rysunek 3. Zakres zmienności udziału macerałów z grupy wityrynytu, liptynytu i inertynyty w odniesieniu do poszczególnych odsłoneń i wydzieleń litostratygraficznych; **A** – warstwy inoceramowe nierozdzielone; **B** – warstwy ciśniańskie; **C** – warstwy łupkowskie
Figure 3. Range of variability of the content of macerals from the vitrinite, liptinite and inertinite groups in relation to individual outcrops and lithostratigraphic divisions; **A** – undivided Inoceranian Beds; **B** – Cisna Beds; **C** – Łupków Beds

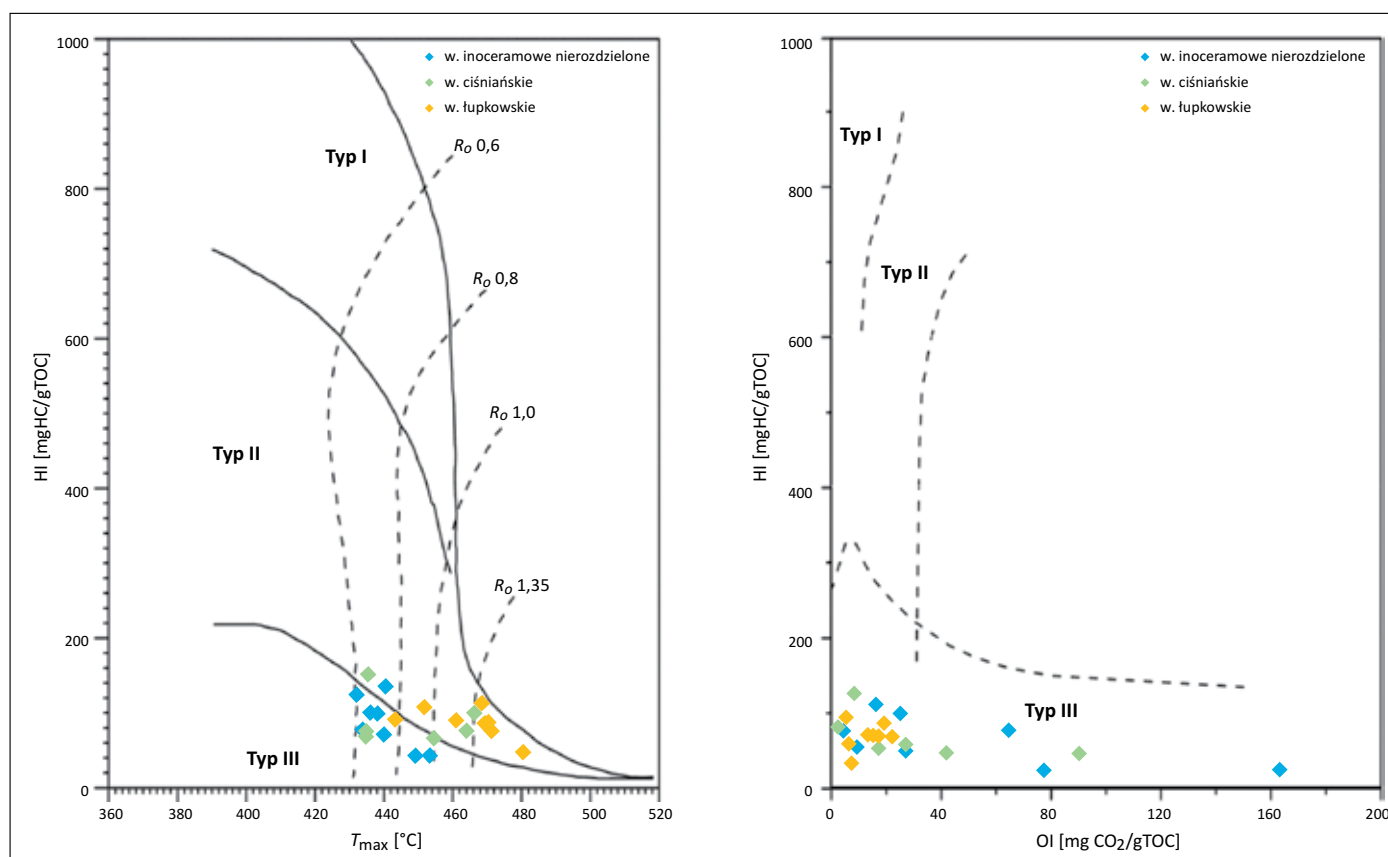
i w większości przypadków nie przekracza 2% obj. Nie obserwuje się także większych różnic w udziale macerałów tej grupy pomiędzy próbkami pochodzącymi z warstw inoceramowych nierozdzielonych, warstw ciśniańskich, jak również z warstw łupkowskich. Próbki najbogatsze w macerały grupy inertynyty pobrano z odsłoneń: Wisłok Górny, Przysłup 4 (warstwy ciśniańskie) oraz Roztoki Górne 2 (warstwy łupkowskie).

Macerały grupy liptynytu są najmniej licznie reprezentowaną grupą macerałów w przebadanych próbkach. Obserwuje się tu głównie alginity oraz rzadziej sporynity, kutynity i liptodetrynity. Alginity wykształcone są w postaci drobnego lamalginity. Jego udział jest zwykle bardzo niski i nie przekracza 0,5% obj. Często w ogóle nie jest on obecny lub też obserwuje się pojedyncze wystąpienia w obrębie całej analizowanej powierzchni próbki. Wyjątkiem jest tu pojedyncza próbka z odsłonecia Kamionka 2, gdzie jest on szczególnie liczny (1,7% obj.). Alginitowi towarzyszy czasem drobny (<10 μm) liptodetrynit, często będący z nim genetycznie powiązany. W blisko 80% przebadanych próbek jest nieobecny, w pozostałych

przypadkach nie przekracza 0,6%. Najliczniejszy jest w próbkach z odsłonecia Radoszyce. Liptynit pochodzenia lądowego reprezentowany jest przez sporynity i kutynity. Są to zwykle pojedyncze lub bardzo nieliczne wystąpienia w obrębie warstw inoceramowych nierozdzielonych oraz ciśniańskich. Incydentalnie zaobserwować je można także w pojedynczych próbkach z warstw łupkowskich. Wszystkie macerały grupy liptynytu wykazują fluorescencję w kolorze żółtym, a czasem także w kolorze pomarańczowym. W ujęciu regionalnym macerały grupy liptynytu najliczniejsze są w zachodniej części obszaru badań, w odsłoneciach warstw inoceramowych nierozdzielonych, a najrzadsze w próbkach z odsłoneń warstw łupkowskich, gdzie często w ogóle nie są obserwowane (np. Solinka, Roztoki Górne 2 i 3, Przysłup 1).

Udział i typ materii organicznej

Udział materii organicznej wyznaczono na podstawie parametru TOC, uzyskanego w trakcie pirolizy Rock-Eval. Otrzymane wyniki wskazują na pewne zróżnicowanie tego



Rysunek 4. Typ kerogenu w przebadanych próbkach na podstawie zależności wartości T_{max} oraz indeksu wodorowego (po lewej) oraz indeksów tlenowego i wodorowego (po prawej)

Figure 4. Kerogen types within investigated samples, on the basis of T_{max} , HI (left) and HI, OI (right)

parametru w zakresie od 0,3% do 5,6%, przy czym w przypadku $\frac{3}{4}$ próbek nie przekracza on 2%. Wyższe wartości obserwuje się w przypadku próbek z odsłoneń Daliowa, Zubeńsko, Wisłok Górny, Przysłup 4. Najbogatsza w materię organiczną (5,6%) okazała się próbka z odsłoneń Roztoki Górne 2 – taki wynik potwierdzają również obserwacje mikroskopowe, wskazujące na bardzo liczne, duże fragmenty macerałów z grupy wityrnytu i grupy inertynitu.

Typ kerogenu przedstawiają zmodyfikowane wykresy van Krevelena (rysunek 4), bazujące na wskaźnikach HI, OI i T_{max} . Wskazują one na obecność typów III i IV materii organicznej, co jest zgodne z przeprowadzonymi obserwacjami mikroskopowymi, ujawniającymi dominację materiału pochodzenia terygenicznego, wityrnyto-inertynitowego.

Ani pod kątem udziału materii organicznej, ani też typu kerogenu nie obserwuje się istotnych różnic pomiędzy utworami należącymi do warstw inoceramowych nierozdzielonych, warstw ciśnieńskich oraz warstw łupkowych.

Dojrzałość materii organicznej

Dojrzałość materii organicznej określono na podstawie pomiarów refleksyjności wityrnytu (R_o) oraz za pomocą parametru T_{max} , uzyskanego z pirolizy Rock-Eval. Oba parametry wskazały

na stopień przeobrażenia termicznego badanych utworów na poziomie okna ropnego – od jego wczesnej fazy, poprzez fazę główną, aż do fazy późnej (tabela 1). Uzyskano wysoki współczynnik korelacji pomiędzy analizowanymi parametrami (0,95; rysunek 5). Zwraca uwagę pewien regionalny trend zmienności opisywanych parametrów (rysunek 6). Mianowicie w części zachodniej badanego obszaru mamy do czynienia z próbkami, których materia organiczna znajduje się we wczesnej fazie okna ropnego, z lokalnym (np. Lipowiec 1 i 2) przejściem do fazy głównej. Następnie w środkowej części badanego obszaru zaobserwować można jedynie wczesną fazę okna ropnego. Część wschodnia z kolei zdominowana jest przez próbki charakteryzujące się najwyższą dojrzałością, na poziomie późnego okna ropnego. Ze wszystkich przebadanych próbek najwyższą dojrzałość osiągnęły próbki z odsłoneń Solinka i Roztoki Górne 3.

Obserwowana wysoka dojrzałość dla próbek z części wschodniej badanego obszaru może być związana z obecnością intruzji magmowej, odkrytej w bliskiej odległości na terenie Słowacji (Kucharič et al., 2013). Autorzy odkrycia zwracają uwagę na podwyższone wartości refleksyjności wityrnytu (1,23–1,49%) dla próbek powierzchniowych zebranych w sąsiedztwie wspomnianej intruzji. Są to jednocześnie najwyższe

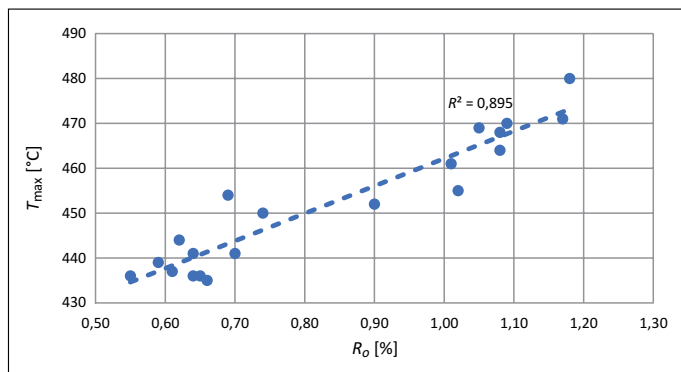
obserwowane wartości dla próbek powierzchniowych z jednostki dukielskiej na terenie Słowacji, gdzie wyniki pomiarów są zazwyczaj znacznie niższe i mieszczą się w przedziale od 0,48% do 0,59% (Kucharič et al., 2013).

Tabela 1. Parametry TOC, HI, OI, T_{max} oraz R_o dla próbek z poszczególnych odsłoneń

Table 1. TOC, HI, OI, T_{max} and R_o parameters for samples from different outcrops

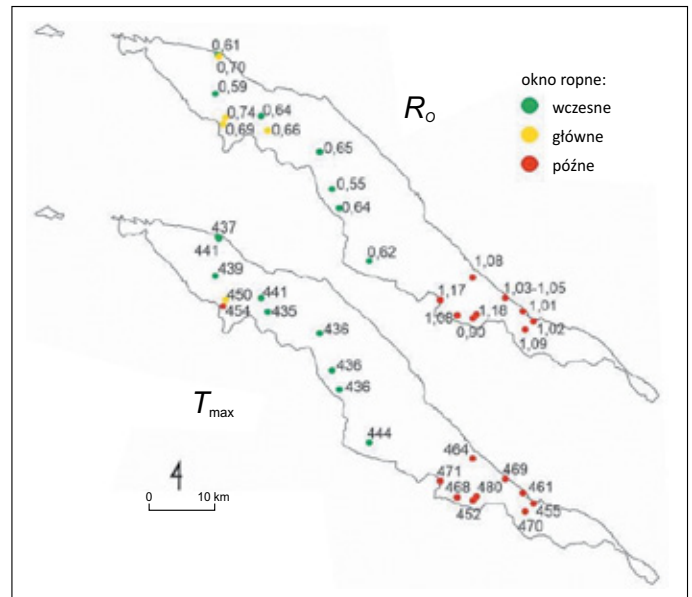
Odsłonięcie	TOC [%]	HI	OI	T_{max}	R_o^*
Kamionka 1	0,31	77	65	437	0,61
Kamionka 2	0,44	45	27	441	0,70
Daliowa	2,33	76	4	439	0,59
Lipowiec 1	1,25	15	78	450	0,74
Lipowiec 2	0,57	16	165	454	0,69
Wola Niżna	1,33	117	16	441	0,64
Wola Wyżna	1,69	51	9	435	0,66
Wiśłok Górny	3,30	49	17	436	0,65
Dołżyca 4	0,97	41	91	436	0,55
Radoszyce	0,91	134	8	436	0,64
Zubeńsko	2,47	68	17	444	0,62
Solinka	1,76	56	6	471	1,17
Roztoki Górne 1	1,54	88	19	452	0,90
Roztoki Górne 2	5,55	97	5	468	1,08
Roztoki Górne 3	1,85	26	7	480	1,18
Majdan	0,91	55	27	464	1,08
Przysłup 1	1,10	67	22	469	1,05
Przysłup 2	x	x	x	x	1,03
Przysłup 3	x	x	x	x	1,03
Przysłup 4	x	x	x	x	1,04
Strzebowska	1,48	70	13	461	1,01
Smerek 1	1,60	69	15	470	1,09
Smerek 2	1,39	42	42	455	1,02

x – brak pomiaru; * średnia wartość R_o dla wszystkich próbek z danego odsłonięcia



Rysunek 5. Korelacja parametrów R_o i T_{max}

Figure 5. Correlation of R_o and T_{max} parameters



Rysunek 6. Regionalna zmienność stopnia dojrzałości na podstawie wyników pomiaru refleksyjności wityritu i parametrów R_o i T_{max}

Figure 6. Regional changes in maturation level on the basis of R_o and T_{max} parameters

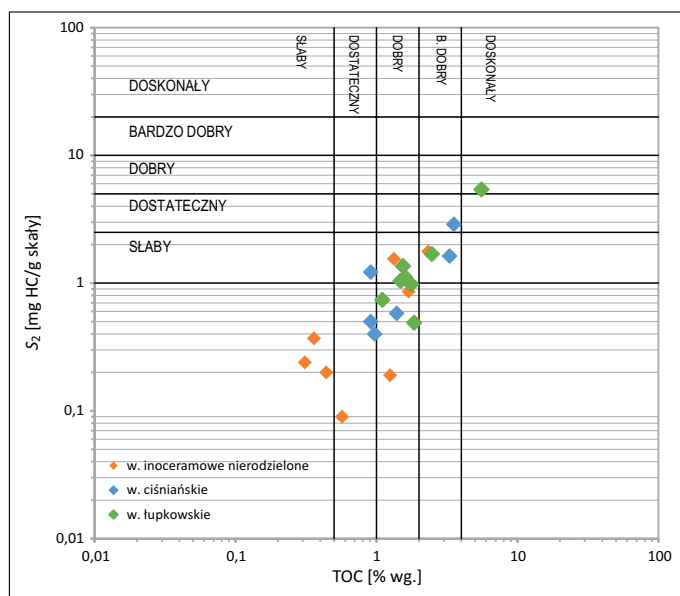
Potencjał generacyjny

Potencjał generacyjny oszacowano na podstawie parametrów S2 i TOC (rysunek 7). Przebadane próbki charakteryzują się w większości przypadków niskim potencjałem generacyjnym i nie są dobrymi skałami macierzystymi. Wydaje się, że w takim ujęciu najlepiej prezentują się próbki pobrane z warstw ciśniańskich i łupkowskich, gorzej natomiast próbki pozyskane w zachodniej części analizowanego obszaru, przynależące do warstw inoceramowych nierozdzielonych.

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników obserwacji i analiz mikroskopowych oraz pirolizy Rock-Eval można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Przebadana materia organiczna utworzona jest w głównej mierze z materiału wityritowo-inertynitowego pochodzenia terygenicznego (typ III i IV kerogenu), z niewielkim dodatkiem macerałów grupy liptynitów o pochodzeniu zarówno terygenicznym, jak i morskim.
2. Nie obserwuje się wyraźnych różnic w udziale macerałów grupy wityritu i grupy inertynitów pomiędzy próbkami pochodzącymi z warstw inoceramowych nierozdzielonych, warstw ciśniańskich, jak również z warstw łupkowskich. Macerały grupy liptynitów z kolei najliczniejsze są w zachodniej części obszaru badań, w odsłonięciach warstw inoceramowych nierozdzielonych, a najrzadsze w próbkach z odsłoneń warstw łupkowskich.



Rysunek 7. Potencjał generacyjny przebadanych próbek w odniesieniu do przynależności litofacjalnej

Figure 7. Generation potential of the investigated samples in relation to the lithostratigraphic division

3. Parametr TOC w przypadku większości próbek jest relatywnie niski i nie przekracza 2%.
4. Materia organiczna przebadanych skał znajduje się w oknie ropnym – od jego fazy wczesnej po późną. Najwyższą dojrzałością charakteryzują się próbki z części wschodniej analizowanego obszaru, co może być związane z obecnością intruzji magmowej.
5. Przebadane skały cechują się w większości przypadków niskim potencjałem generacyjnym i nie są dobrymi skałami macierzystymi.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Charakterystyka rozproszonej materii organicznej w warstwach inoceramowych jednostki dukielskiej*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0047/SG/2022, nr archiwalny: DK-4100-0035/2022.

Literatura

Dziadzio P., Borys Z., Kuk S., Masłowski E., Probulski J., Pietrusiak M., Górka A., Moryc J., Baszkiewicz A., Karnkowski P., Karnkowski P.H., Pietrusiak M., 2006. Hydrocarbon resources of the Polish Outer Carpathians – Reservoir parameters, trap types, and selected hydrocarbon fields: A stratigraphic review. [W:] Golonka J., Picha F.J. (eds.). *The Carpathians and their foreland: Geology and hydrocarbon resources. AAPG Memoir*, 84: 259–291.

Gierat-Nawrocka D., Zuchiewicz W., 1991. Objasnienia do Szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50 000, arkusz Jańska (1056). *Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa*.

Jankowski L., 2008. Kompleksy chaotyczne Karpat polskich. *Materiały konferencyjne „Przewodnik sesji terenowej”, Kraków–Polańczyk*.

Jankowski L., Probulski J., 2011. Rozwój tektoniczno-basenowy Karpat zewnętrznych na przykładzie budowy geologicznej złóż

Grabownica, Strachocina i Łodyna oraz ich otoczenia. *Geologia*, 37: 555–583.

Jankowski L., Ślęczka A., 2014. Objasnienia do Szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50 000, arkusz Jabłonki (1065). *Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa*.

Koltun Y.V., 1992. Organic matter in oligocene Menilite formation rocks of the Ukrainian Carpathians: palaeoenvironment and geochemical evolution. *Organic Geochemistry*, 18: 423–430.

Kopciowski R., 2015. Objasnienia do Szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50 000, arkusz Tylawa (1055). *Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa*.

Kosakowski P., Koltun Y., Machowski G., Papiernik B., 2018. The geochemical characteristics of the Oligocene-lower Miocene menilite formation in the Polish and Ukrainian Outer Carpathians: A review. *Journal of Petroleum Geology*, 41(3): 319–335. DOI: 10.1111/jpg.12705.

Kosakowski P., Więclaw D., Kotarba M.J., 2009. Charakterystyka macierzystości wybranych utworów fliszowych w przygranicznej strefie polskich Karpat Zewnętrznych. *Geologia*, 35(4/1): 155–190.

Kotarba M.J., Więclaw D., Dziadzio P., Kowalski A., Kosakowski P., Bilikiewicz E., 2014. Organic geochemical study of source rocks and natural gas and their genetic correlation in the eastern part of the Polish Outer Carpathians and Palaeozoic-Mesozoic basement. *Marine and Petroleum Geology*, 56: 97–122. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2014.03.014.

Kotulová J., 2004. Oligocene Menilite black shales – geochemical and maceral analysis. *32nd International Geological Congress, Florence*.

Kruger M.A., Mastalerz M., Solecki A., Stankiewicz B.A., 1996. Organic geochemistry and petrology of oil source rocks, Carpathian Overthrust region, southeastern Poland – implications for petroleum generation. *Organic Geochemistry*, 24(8–9): 897–912. DOI: 10.1016/S0146-6380(96)00067-8.

Kucharič L., Bezák V., Kubeš P., Konečný V., Vozár J., 2013. New magnetic anomalies of the Outer Carpathians in NE Slovakia and their relationship to the Carpathian Conductivity Zone. *Geological Quarterly*, 57(1): 123–134. DOI: 10.7306/gq.1079.

Semyrka G., 2009. Refleksyjność wityritu i typy kerogenu w profilach wierceń wschodniej części Karpat polskich. *Geologia*, 35(2/1): 49–59.

Waliczek M., Machowski G., Świerczewska A., 2017. Bitumen in rocks from the Skrzydlina Thrust Sheet and the Mszana Tectonic Window (Outer Carpathians). *Mineralogia – Special Papers*, 46: 56.

Wendorff M., Rospondek M.J., Kluska B., Marynowski L., 2017. Organic maturity and hydrocarbon potential of the Lower Oligocene Menilite facies in the Eastern Flysch Carpathians (Turcău and Vrancea Nappes), Romania. *Applied Geochemistry*, 78: 295–310. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.01.009.

Wójcik-Tabol P., Górecka-Nowak A., Nowak G., 2019. Wstępne wyniki badań petrologicznych i palinologicznych klastów węgla w zlepieńcach formacji menilitowej jednostki śląskiej. *Przegląd Geologiczny*, 67(3): 200–203. DOI: 10.7306/2019.21.

Zielińska M., 2012. Petrologiczne stadium uwęglonego materiału organicznego we fliszu zewnętrznych Karpat Zachodnich. *Rozprawa doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie*.

Ziemianin K., 2017. Petrographic-geochemical characterization of the dispersed organic matter in Menilite shales from the Silesian Unit in the Carpathian Mountains of SE Poland. *Nafta-Gaz*, 73(11): 835–842. DOI: 10.18668/NG.2017.11.02.

Ziemianin K., 2018. Characteristics of dispersed organic matter in the Menilite Beds from the Skole Unit. *Nafta-Gaz*, 74(9): 636–646. DOI: 10.18668/NG.2018.09.02.

Ziemianin K., 2019. Characteristics of dispersed organic matter in the Menilite Beds from the Dukla Unit based on microscopic analysis and Rock-Eval pyrolysis. *Nafta-Gaz*, 75(6): 303–313. DOI: 10.18668/NG.2019.06.01.

Ziemianin K., 2020. Characteristics of dispersed organic matter in selected lithostratigraphic divisions within the Skole Unit

(Carpathian Mts, SE Poland). *Nafta-Gaz*, 76(10): 669–678. DOI: 10.18668/NG.2020.10.01.

Ziemianin K., Spunda K., 2022. Skład macerałowy i dojrzałość rozproszony materii organicznej w wybranych wydzieleniach litostratygraficznych jednostki dukielskiej. *Nafta-Gaz*, 78(2): 83–96. DOI: 10.18668/NG.2022.02.01.



Dr Konrad ZIEMIANIN
 Adiunkt w Zakładzie Geologii i Geochemii
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: konrad.ziemianin@inig.pl



Mgr inż. Karol SPUNDA
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie
 Geologii i Geochemii
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: karol.spunda@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU GEOLOGII I GEOCHEMII

- petrofizyczne analizy laboratoryjne: gęstość, porowatość, parametry przestrzeni porowej, analizy przepuszczalności, analiza mikro i makro szczelinowości na płytkach cienkich i fragmentach rdzeni, petrograficzna ocena składu mineralnego, procesów diagenetycznych, analiza rozmieszczenia i geometrii przestrzeni porowej na podstawie płytek cienkich, przeptywy fazowe, zwilżalność, ściśliwość;
- geochemiczne analizy laboratoryjne: ocena składu macerałowego i refleksyjności wityrnytu, piroliza Rock-Eval (oznaczenie zawartości TOC, wolnych węglowodorów, węgla rezydualnego), określenie potencjału węglowodorowego skał macierzystych, analiza elementarna węglowodorów i kerogenu (C,H,N,S, współczynniki H/C i O/C), skład chemiczny i izotopowy gazów, badania gazu wolnego (desorbowanego) i resztkowego, badania ekstrahowalnej substancji organicznej oraz analiza składu grupowego, analiza biomarkerów GC-MS (frakcja nasycona i aromatyczna, analiza GC-FID frakcji nasyconej), korelacja rop ze skałami macierzystymi;
- modelowanie geologiczne 3D złóż i obszarów poszukiwawczych: interpretacja danych geofizyki wiertniczej (petrofizyczna, geochemiczna, geomechaniczna, szczelinowości), modelowanie strukturalne, facjalne i parametrów petrofizycznych z wykorzystaniem danych otworowych i sejsmicznych, modelowanie geomechaniczne, obliczanie zasobów na bazie modeli 3D złóż wraz z analizą niepewności;
- sedimentologia dla geologii naftowej: analizy sedimentologiczne rdzeni wiertniczych, analizy środowisk depozycyjnych facji osadowych, stratygrafia sekwencji, analizy sedimentologiczne odstępów powierzchniowych oraz ich integracja z danymi otworowymi (rdzenie, pomiary geofizyki otworowej) i sejsmicznymi, dystrybucja rozkładu facji w basenach sedimentacyjnych, predykcja występowania ciał zbiornikowych i ich orientacja przestrzenna w skali basenu sedimentacyjnego;
- modelowanie 1D/2D/3D systemów naftowych: odtwarzanie ewolucji strukturalnej, termicznej i parametrycznej basenu sedimentacyjnego w skali czasu geologicznego, rekonstrukcja czasu i przebiegu procesów generowania i ekspulsji węglowodorów, modelowanie dróg migracji węglowodorów i miejsc ich akumulacji, ocena zasobów prognostycznych, analiza niepewności, ranking obiektów poszukiwawczych;
- zintegrowana platforma: Petrel, PetroMod, Techlog, Interactive Petrophysics, ProGeo, Petrel Reservoir Geomechanics (Visage).



Kierownik: dr inż. Grzegorz Leśniak Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
 Telefon: 12 617 76 87 Faks: 12 430 38 85 E- mail: grzegorz.lesniak@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
 – Państwowy Instytut Badawczy