

REFLEKSYJNOŚĆ WITRYNITU I TYPY KEROGENU W PROFILACH WIERCEŃ WSCHODNIEJ CZĘŚCI KARPAT POLSKICH

Vitrinite reflectance and types of kerogen in well sections in the eastern part of the Polish Carpathians

Grażyna SEMYRKA

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Surowców Energetycznych; al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: gsemyrka@uci.agh.edu.pl*

Abstract: The organic matter in the Krosno formation is represented by type-III kerogen whereas in the Menilite, Inoceraman and Spas shales it ranges from type-II to type-II + III. The vitrinite reflectance values determined for the Krosno and Menilite shales point out that the rocks are immature, while the Inoceraman and Spas shales indicate transformation degree corresponds with the oil window.

Key words: The Flysch Carpathians, kerogen types, thermal maturation, reflectance of vitrinite

Słowa kluczowe: Karpaty fliszowe, typy kerogenu, termiczna dojrzałość, refleksyjność witrynit

WSTĘP

Złożona ewolucja geosynkliny karpackiej wywarła znaczący wpływ na zmiany miąższości i litologię serii skalnych oraz na zróżnicowanie ich własności petrofizycznych.

Osady wypełniające pierwotne subbaseny fliszowe, wyodrębniające się w młodszej kredzie, zostały odkute w całości od podfliszowego podłoża i uformowane w skomplikowany system fałdów i nasunięć w trakcie faz tektonicznych w późnym eocenie – starszym miocenie. Stadium inwersji tektonicznej zostało poprzedzone głębokim rozcięciem erozyjnym fałdów synsedymencyjnych (Kuśmierk 2004).

Podział Karpat fliszowych na zachodnie, wschodnie i południowe związany jest ze zróżnicowaniem stylu tektonicznego, a szczególnie z dyskrepancją pokryw allochtonicznych i rotacją kierunków wergencji (Świdziński 1971, Kuśmierk 1990). Zachodnie Karpaty fliszowe charakteryzują się rozwojem jednostek grupy magurskiej i średniej, natomiast w obrębie wschodnich i południowych rozbudowane są jednostki grupy średniej i brzeżnej.

Charakterystyczną cechą profili płaszczowin grupy średniej jest obecność grubej pokrywy najmłodszych osadów geosynklinalnych (oligocen – wczesny miocen), wydzielanych pod nazwą serii menilitowo-krośnieńskiej (Jucha & Kotlarczyk 1959). Seria ta wypełnia synklinoria płaszczowin skolskiej i śląskiej zalegając w ciągłości sedymentacyjnej na kompleksach fliszowych starszego trzeciorzędu i kredy, reprezentowanych przez różnorodne asocjacje skał ilasto-piaszczystych o zmiennej miąższości.

Genezę złóż ropy naftowej i gazu ziemnego w Karpatach od dawna wiązano z procesami generowania węglowodorów z osadów ilastych karpackiej formacji fliszowej (Wdowiarz 1960, 1985, Kuśmierek 1990, 1995). Badania geochemiczne potwierdziły tą tezę i wykazały, że najlepszymi poziomami macierzystymi są grube kompleksy ciemnych łupków ilastych charakterystyczne dla wczesnego oligocenu i starszej kredy, jak również pakiety łupkowe kredy młodszej i warstw krośnieńskich, zróżnicowane pod względem typu i stopnia dojrzałości zawartego w nich kerogenu (Głogoczowski *et al.* 1978, Matyasik 1994, Bessereau *et al.* 1996, Kotarba & Koltun 2006).

Potencjalne skały macierzyste i zbiornikowe występują prawie we wszystkich profilach fliszowych jednostek polskich Karpat, ale odkryte dotychczas złoża zlokalizowane są w ich części wschodniej, która charakteryzuje się najkorzystniejszą ewolucją strukturalną dla uformowania się efektywnych systemów naftowych (Kuśmierek 2004).

OCENA POZIOMÓW MACIERZYSTYCH NA PODSTAWIE ANALIZY MIKROSKOPOWEJ

We wschodniej części Karpat polskich za potencjalnie macierzyste uważa się łupki menilitowe oligocenu, zawierające około 5% wag. substancji organicznej, czarne i brunatne łupki spaskie kredy dolnej, zawierające do 2.5% wag. substancji organicznej oraz górnokredowe łupki inoceramowe o mniejszej zawartości substancji organicznej, w zakresie od 1.5 do 2.0% wag., a także łupki krośnieńskie oligocenu (Karnkowski 1993).

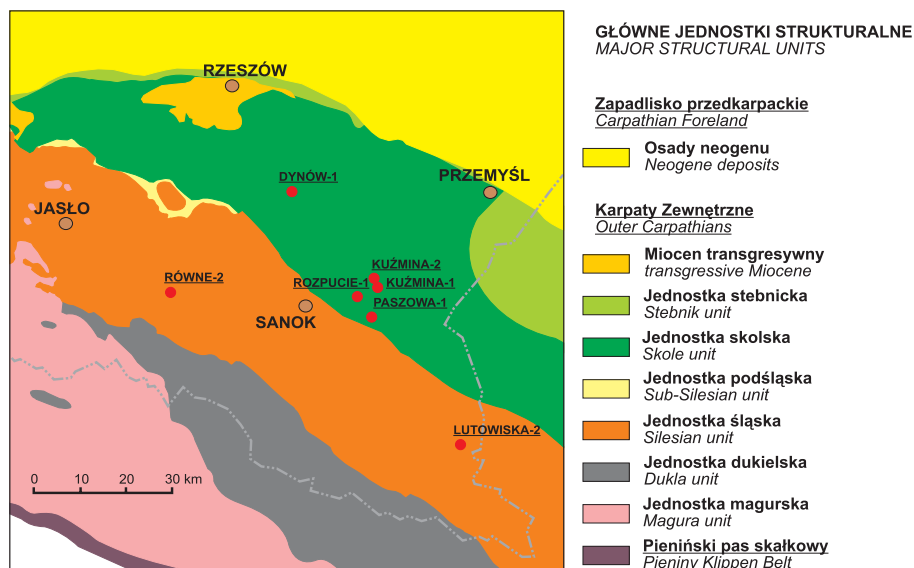


Fig. 1. Lokalizacja badanych profili wiercen na tle szkicu strukturalnego (wg Besserau *et al.* 1996, zmodyfikowanego przez autora)

Fig. 1. Location of studied well sections against the background of the structural sketch (according to Besserau *et al.* 1996, modified by the author)

Przedmiotem prezentowanej pracy jest charakterystyka refleksyjności witrynu (R_o) jako wskaźnika stopnia przeobrażenia termicznego oraz ocena typu genetycznego materii organicznej rozproszonej w poziomach ilastych, na podstawie petrograficznej analizy grup macerałów.

Próbki do badań petrograficznych pobrano z profili litostratygraficznych siedmiu otworów wiertniczych zlokalizowanych w obrębie płaszczowiny skolskiej: Dynów-1, Kuźmina-1, -2, Paszowa-1 i Rozpucie-1 oraz płaszczowiny śląskiej: Równe-2 i Lutowska-2, pomiędzy Jasłem a Przemyśłem (Fig. 1).

Metodyka badań

Badania mikroskopowe rozproszonej substancji organicznej przeprowadzono w świetle odbitym na preparatach polerowanych. Zastosowano metodykę badań przyjętą dla węgla kamiennego określoną polską normą PN-ISO7404-2:2005. Pomiary refleksyjności wykonano przy użyciu uniwersalnego mikroskopu wyposażonego w urządzenie fotometryczne, system zewnętrznej fluorescencji i system przetwarzania danych. Badania obejmowały pomiary wskaźnika refleksyjności witrynu (R_o) oraz analizę macerałów – mikroskopowych składników budujących materię organiczną.

Wartości R_o wyznacza się na podstawie pomiarów natężenia fotoprądów powstałych pod wpływem światła odbitego od powierzchni macerału witrynu, składnika materii organicznej będącego zlitfikowaną tkanką drewna.

W węglach wysokouwęglonych charakteryzujących się wyraźną anizotropią optyczną mierzy się zazwyczaj, w świetle spolaryzowanym, jego maksymalną $R_{o\max}$ i minimalną $R_{o\min}$ zdolność refleksyjną. Anizotropię oblicza się jako różnicę pomiędzy wartościami $R_{o\max}$ i $R_{o\min}$, a jej wielkość rośnie wraz z uwęgleniem (McCartney & Teichmüller 1972, Levine & Davis 1984). Natomiast w przypadku skał macierzystych o dojrzałości nieprzekraczającej refleksyjności 1.4% (R_{or} = od 0.5 do 1.3%, odpowiada fazie „okna ropnego”) – gdy zjawisko anizotropii jest słabo rozwinięte – refleksyjność witrynu wyrażana jest w postaci wartości przypadkowych R_{or} (*random reflectance*), mierzonych w świetle niespolaryzowanym (de Vries *et al.* 1968, Hevia & Virgos 1977, Kilby 1988).

Ocena typu genetycznego

Materiał rdzeniowy pobrany do badań mikroskopowych reprezentował potencjalnie macierzyste litofacje łupków krośnieńskich, menilitowych, inoceramowych i spaskich. Analiza macerałów wykazała, że w badanych próbach występują trzy ich grupy: witrynu, liptynitu i inertynitu. Dominującą grupą we wszystkich analizowanych przypadkach jest grupa witrynu stanowiąca od 50 do 75% udziału, przy udziale grupy inertynitu w zakresie od 25 do 50%. Udział grupy liptynitu jest nieznaczny i wynosi od kilku do kilkunastu procent. W większości przebadanych próbek obserwuje się jednak brak macerałów tej grupy (Semyrka 1989). Charakterystyka jakościowa grupy liptynitu wykazała pewne cechy wspólne dla wszystkich próbek. Grupę tę reprezentują głównie takie macerały jak kutynit, sporynit, rezynit oraz znacząca ilość materiału amorficznego. Macerał alginity występuje sporadycznie.

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że substancja organiczna rozproszona w łupkach warstw krośnieńskich reprezentuje III typ kerogenu (humusowy), co wiąże się z wysokim udziałem materiału terygenicznego. Materia organiczna łupków menilitowych, inoceramowych i spaskich reprezentuje zarówno III typ kerogenu jak również typ II B (mieszany), sapropelowo-humusowy (Tissot & Welte 1984, Mukhopadhyay 1989, Mukhopadhyay *et al.* 1985a, 1991).

Powyższe spostrzeżenia są zbieżne z wynikami analiz pirolitycznych wykonanych metodą *Rock Eval* (Bessereau *et al.* 1996, Kotarba & Koltun 2006).

Ocena dojrzałości termicznej

W miarę pograżania się basenu sedymentacyjnego obumarłe szczątki materii organicznej zachowane w podwyższonych ilościach w skałach ilastych i węglanowych przeobrażają się w zlitfikowaną postać rozproszonej substancji organicznej zwanej kerogenem.

Mobilne cykle sedymentacyjno-diastroficzne, a zwłaszcza intensywne pograżanie basenów sedymentacyjnych potęgują transformację kerogenu jako fazy stałej w ciekłą i gazową fazę węglowodorów oraz ich skłonność do migracji w przestrzeni porowo-szczelinowej skał. Efektywnymi skałami macierzystymi są te, które osiągnęły głębokość intensywnego generowania fazy ciekłej (tzw. „okno ropne”) i/lub gazowej („okno gazowe”).

Analiza stopnia przeobrażenia substancji organicznej określana przez pomiar zdolności odbicia światła od macerału wityrytu jest powszechnie wykorzystywana w rekonstrukcji ewolucji basenów naftowych do kalibracji historii ich pograżania. Wykorzystanie tego wskaźnika pozwala w korelacji z innymi parametrami dojrzałości takimi jak: temperatura maksymalna T_{max} , wskaźnik przeobrażenia termicznego TAI (*Thermal Alteration Index*), barwy fluorescencyjne glonów, wskaźnik przeobrażenia barw konodontów CAI (*Conodont Alteration Index*) na ustalenie przybliżonych granic pomiędzy kolejnymi stadiami dojrzałości wyjściowej substancji organicznej.

W stadium diagenety średnia wartość refleksyjności wityrytu, w zależności od typu kerogenu wynosi poniżej wartości $0.5 \div 0.7\%$ i skała macierzysta traktowana jest jako niedojrzała. Stadium katagenety o wartości refleksyjności w przedziale od $0.5 \div 0.7\%$ do 1.3% uważane jest za główną fazę generowania ropy. Natomiast stadium katagenety w zakresie refleksyjności wityrytu od 1.3 do 2.0% stanowi fazę tworzenia się gazu mokrego i gazokondensatu. Stadium metagenety o refleksyjności powyżej 2% odpowiada fazie gazu suchego. Należy podkreślić, że nie istnieją ściśle granice pomiędzy wyżej wymienionymi stadiami, ponieważ skały o różnym typie kerogenu (I, II lub III) mogą osiągnąć fazy generowania węglowodorów różniące się od generalnie przyjętych wartości. I tak, np. dla kerogenu typu II początek fazy ropnej odpowiada wartości refleksyjności 0.5% , a dla kerogenu typu I – 0.7% (Fig. 2) (Tissot & Welte 1978).

Główną przyczyną tego zróżnicowania jest szybsze tempo przeobrażenia sapropelowej substancji organicznej w porównaniu z humusową, co związane jest z niższymi wartościami parametrów kinetycznych tj. energii aktywacji oraz współczynnika tempa reakcji Arrheniusa w przypadku kerogenu typu sapropelowego (Hunt *et al.* 1991).

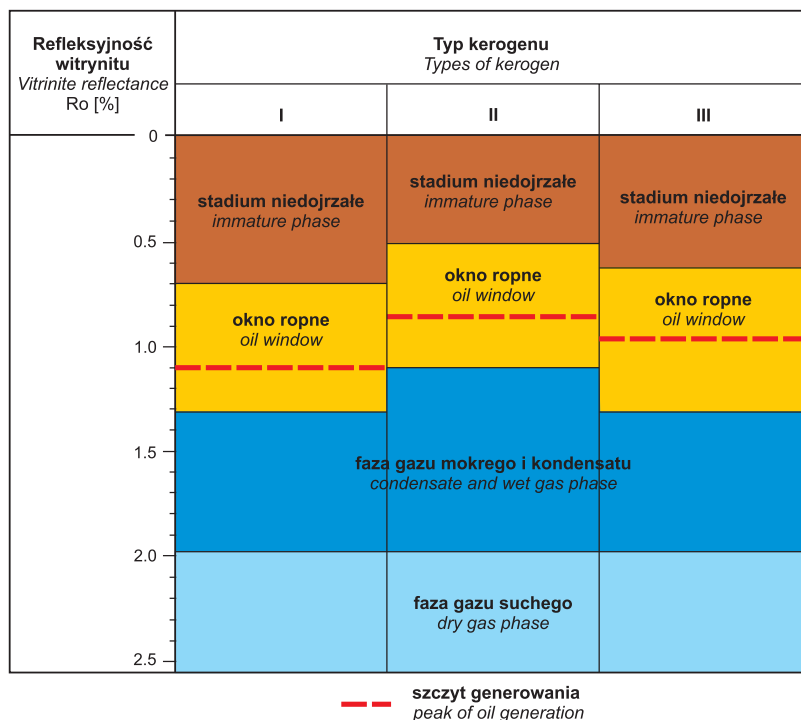


Fig. 2. Przybliżone granice generowania faz węglowodorowych skorelowane z wartościami refleksyjności (R_o) (wg Tissot & Welte 1978)

Fig. 2. Approximate boundaries of the oil- and gas-bearing zones related to the vitrinite reflectance (R_o) values (according to Tissot & Welte 1978)

Uzyskane wartości wskaźnika refleksyjności R_o wykazały znaczne zróżnicowanie fli-szowych skał macierzystych pod względem stopnia dojrzałości (Fig. 3, 4).

Zakres tego zróżnicowania przedstawia przekrój geologiczny przez głębokie otwory Paszowa-1 i Kuźmina-1 (Fig. 3). Warstwy krośnieńskie w otworze Kuźmina-1 i Paszowa-1 reprezentują próbki z głębokości od 427 do 1827 m charakteryzujące się wartościami wskaźnika refleksyjności oscylującymi wokół wielkości 0.3%. Serię łupków menilitowych reprezentują próbki z różnych zakresów głębokości. W otworze Kuźmina-1 jest to głębokość od 1758 do 2261 m, a w otworze Paszowa-1 od 4483 do 4782 m. W obu otworach wartość wskaźnika refleksyjności nie przekracza 0.35%. Warstwy inoceramowe kredy górnej charakteryzują się większym zróżnicowaniem badanego wskaźnika. W otworze Paszowa-1 próbki pobrane z głębokości od 5234.5 do 6612 m wykazują wartości refleksyjności od 0.7 do 1.1%, a w otworze Kuźmina-1 próbki z głębokości od 2553 do 4381 m charakteryzują się wartościami tego parametru od 0.75 do 1.0%.

W profilu otworu Kuźmina-1 rozpoznano również warstwy spaskie kredy dolnej. Próbkę reprezentującą łupki spaskie pochodzą z dwóch interwałów głębokości: od 5017 do 5195 m i od 6578 do 6779 m. W obu interwałach wartości pomierzonego wskaźnika mieszczą się w wąskim zakresie od 0.9 do 1.05% (Fig. 3).

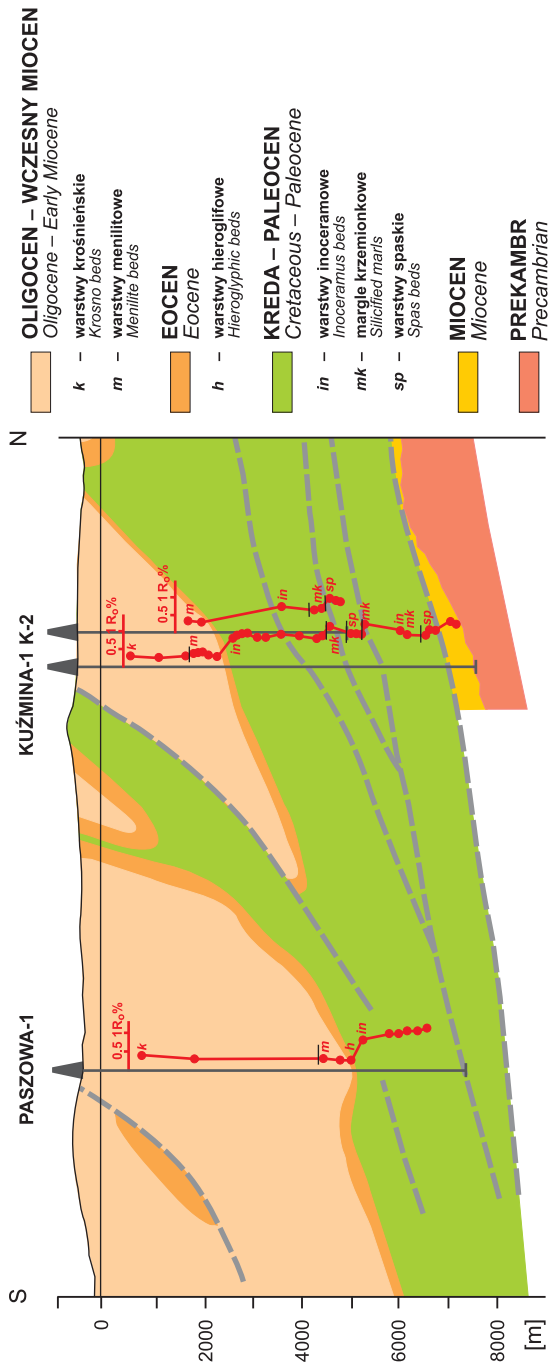


Fig. 3. Rozkład wartości refleksyjności w profilach głębokich wierceń Paszowa-1 i Kuźmina-1 na tle zgeneralizowanego przekroju geologicznego (Karnkowski 1993, zmodyfikowanego przez autora)

Fig. 3. Distribution of the vitrinite reflectance values in sections of the Paszowa-1 and Kuźmina-1 deep wells, against the background of the generalized geological section (Karnkowski 1993, modified by the author)

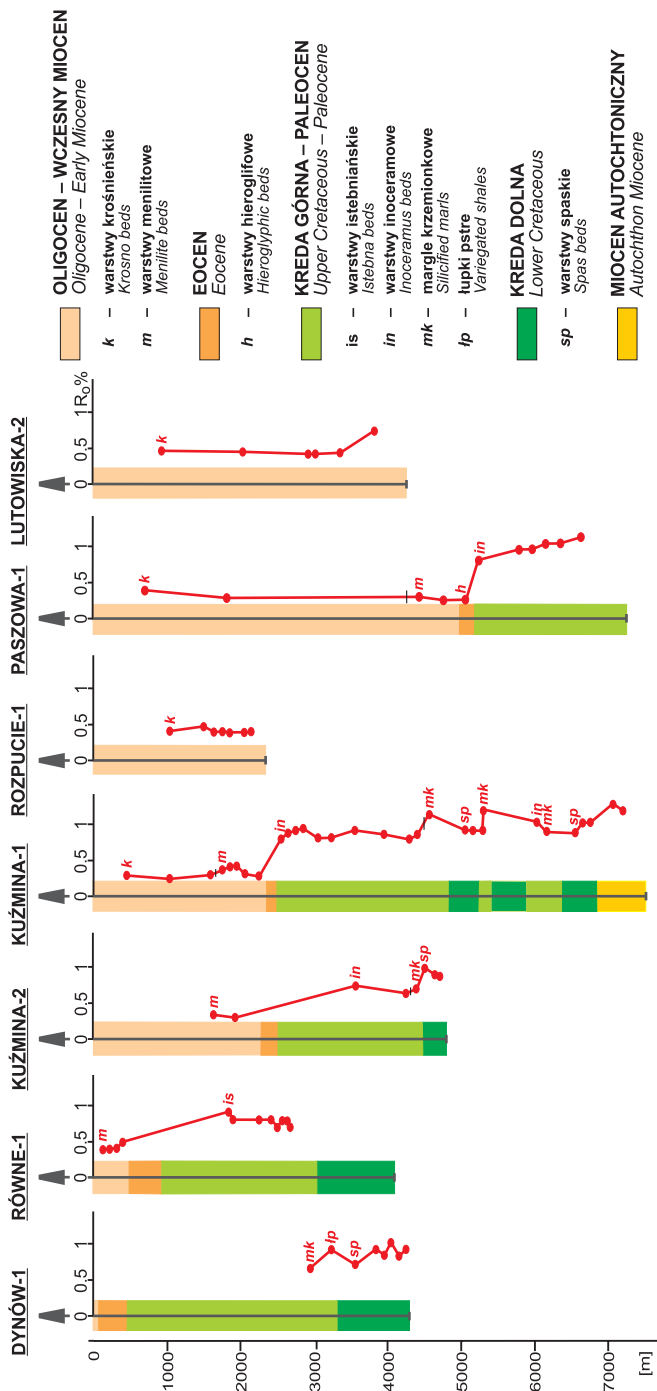


Fig. 4. Rozkład wartości refleksyjności w profilach badanych otworów wschodniej części Karpat polskich
Fig. 4. Distribution of the vitrinite reflectance values in sections of the selected wells in the eastern part of the Polish Carpathians

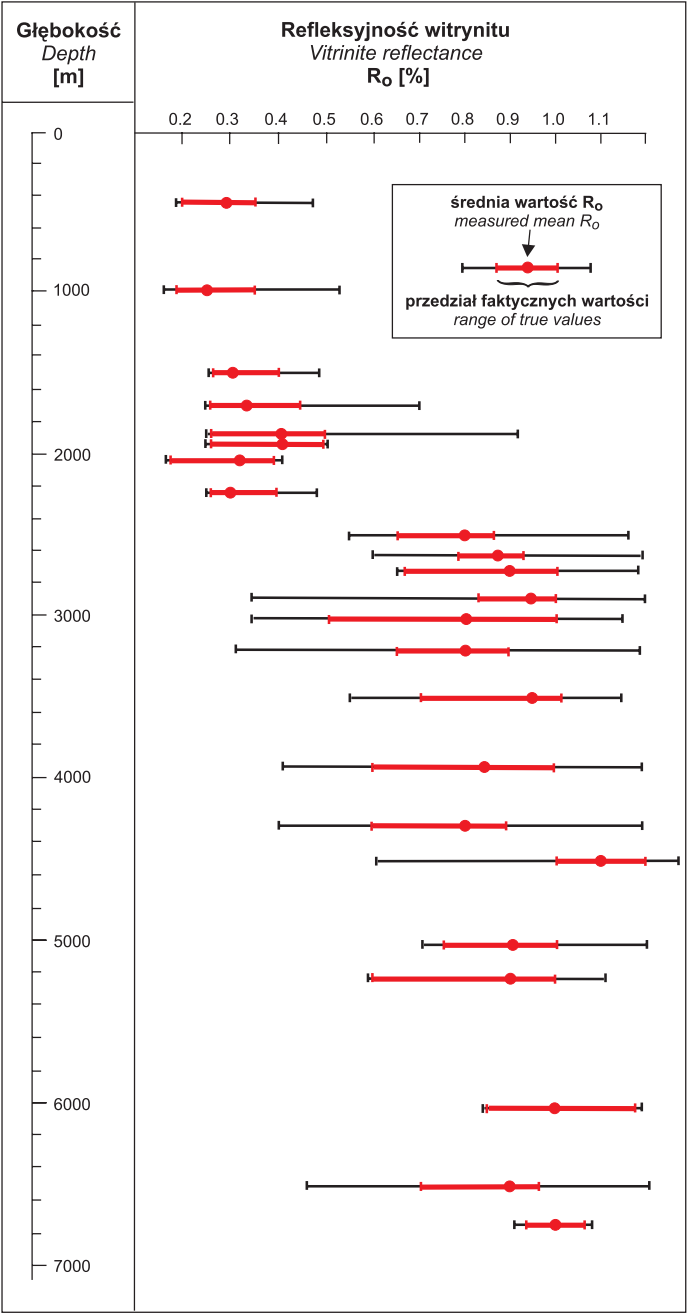


Fig. 5. Rozrzut wartości refleksyjności R_o na przykładzie profilu otworu Kuźmina-1

Fig. 5. The wide scatter of the vitrinite reflectance values in the section of Kuźmina-1 well

We wszystkich badanych otworach statystyczny rozkład pomiarów refleksyjności zobrazowany w formie reflektogramów posiada dwu- lub wielomodalny charakter. Rzadziej charakteryzuje się rozkładem jednomodalnym. Przyczyny tego stanu rzeczy mogą być różnorodne. Trudności w doborze odpowiedniej wielkości ziarna wityrynitów, dokonywanie pomiaru na huminie (odpowiednik wityrynitów w węglu brunatnym) charakteryzującym się z racji osiągniętej dojrzałości termicznej, niższymi wartościami pomiaru albo na wityrynicie B, odmianie wityrynitów bogatszej w wodór, a więc wykazującego słabą fluorescencję i niższe wartości refleksyjności. Wzbogacenie w wodór wiąże się z diagenetycznym stadium powstawania macek, kiedy mogło dojść do impregnacji wyjściowego materiału roślinnego substancjami lipidowymi. Aby uniknąć takich błędów sugeruje się wykonywanie pomiarów, jeżeli jest to możliwe, na próbkach pochodzących ze skał klastycznych, które występują w bliskim sąsiedztwie ilastej skały macierzystej (Barker 1979, Bostick 1979).

Wielomodalny rozkład wartości refleksyjności stworzył potrzebę wytypowania przedziałów traktowanych jako faktyczne wartości tego wskaźnika, mierzone na materiale autochtonicznym. Uzyskane w ten sposób średnie wartości refleksyjności (obliczone z wytypowanych przedziałów) traktuje się jako właściwe dla danej głębokości w profilu wiercenia, tym samym sugeruje się, że piki o wyższych wartościach mogą być spowodowane przez obecność redeponowanego wityrynitów, natomiast piki o niższych wartościach mogły powstać na skutek dokonania odczytów na wityrynicie B (ocenę stopnia dojrzałości termicznej uzyskuje się przez pomiar zdolności refleksyjnej wityrynitów A) lub na huminie, o czym wspomniano wyżej (Fig. 5) (Kuśmierek & Maćkowski 1995).

Wartości wskaźnika refleksyjności reprezentujące poziomy ilaste potencjalnych skał macierzystych w profilu litostratygraficznym wschodniej części Karpat polskich sugerują, że łupki krośnieńskie i menilitowe charakteryzujące się wartościami R_o w zakresie od 0.3 do 0.4% są niedojrzałe aby generować węglowodory (Fig. 3, 4).

Wartości wskaźnika R_o ustalone dla łupków warstw inoceramowych i spaskich w przedziale od 0.7 do 1.0% świadczą, że utwory te znalazły się w stadium katagenezy, w stopniu przeobrażenia odpowiadającym fazie „okna ropnego” (Fig. 3, 4).

Współczesny stopień dojrzałości termicznej jest wynikiem historii termicznej basenu sedimentacyjnego. Zróznicowanie wartości wskaźnika refleksyjności R_o w funkcji głębokości było kontrolowane zarówno przez ogólny trend zmian warunków paleotermicznych, jak i rozwój deformacji tektonicznych (Kuśmierek & Maćkowski 1995).

LITERATURA

- Barker C.E., 1979. Vitrinite reflectance geothermometry in the Cerro Prieto geothermal field, Baja California, Mexico. *University of California, Riverside, Institute of Geophysics and Planetary Physics, Report. 79/10*, 1–105.
- Bessereau G., Roure F., Kotarba M., Kuśmierek J. & Strzetelski W., 1996. Structure and hydrocarbon habitat of the Polish Carpathians. W: Ziegler P.A. & Horvath F. (eds), *Peri-Tethys Memoir 2: Structure and Prospects of Alpine Basins and Forelands, Mémoires du Muséum national d'Histoire naturelle*, 170, 343–373.
- Borys Z., Cisek B. & Czernicki J., 1989. Nowe perspektywy poszukiwań złóż węglowodorów w piaskowcach dolnej kredy jednostki skolskiej w Karpatach. *Nafta*, 10–12, 142–147.

- Bostick N.H., 1979. Microscopic measurements on the level of catagenesis of solid organic matter in sedimentary rock to aid exploration for petroleum and to determine former burial temperatures – a review. *Society of Economic Paleontologists & Mineralogists, Special Publication*, 26, 17–43.
- Głogoczowski J. *et al.*, 1978. Podstawowe kryteria oceny perspektyw ropo- i gazonośności w Polsce. *Prace Instytutu Górnictwa Naftowego i Gazownictwa*, 25, 1–75.
- Hevia V. & Virgos J.M., 1977. The rank and anisotropy of antracites; The indicating surface of reflectivity in uniaxial and biaxial substances. *Journal of Microscopy*, 109, 23–28.
- Hunt J.M., Lewan M.D., Hennen R. J-C., 1991. Modeling Oil Generation with Time-Temperature Index graphs based on the Arrhenius Equation. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, 75, 4, 795–807.
- Jucha S. & Kotlarczyk J., 1959. Próba ustalenia nowych poziomów korelacyjnych w warstwach krosieńskich Karpat Polskich. *Acta Geologica Polonica*, 9, 55–112.
- Karnkowski P., 1993. *Złoża gazu ziemnego i ropy naftowej w Polsce. Tom 2: Karpaty i zapadlisko przedkarpackie*. Towarzystwo Geosynoptyków „Geos”, AGH, Kraków, 1–254.
- Kilby W., 1988. Recognition of vitrinite with non-uniaxial negative reflectance characteristics. *International Journal Coal Geology*, 9, 267–285.
- Kotarba M. & Koltun J., 2006. The Carpathians and their Foreland: Geology and hydrocarbon Resources. W: Golonka J. & Picha F.J. (eds), *American Association of Petroleum Geologist Memoir*, 84, 321–368.
- Kuśmierek J., 1990. Zarys geodynamiki centralnokarpackiego basenu naftowego. *Prace Geologiczne, Polska Akademia Nauk*, 135, 1–85.
- Kuśmierek J., 1995. Zarys budowy ropogazonośnych jednostek allochtonicznych. W: Kuśmierek J. (red.), *Ewolucja a ropogazonośność Karpat polskich*, *Prace Geologiczne, Polska Akademia Nauk*, 138, 55–63.
- Kuśmierek J., 2004. Systemy naftowe: pierwotny potencjał węglowodorowy a zasoby prognostyczne ropy naftowej i gazu ziemnego. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 20, 3, 27–53.
- Kuśmierek J. & Maćkowski T., 1995. Kalibracja reżimu paleotermicznego. W: Kuśmierek J. (Ed.) *Ewolucja a ropogazonośność Karpat polskich*. *Prace Geologiczne, Polska Akademia Nauk*, 138, 55–63.
- Levine J.R. & Davis A., 1984. Optical anisotropy of coals as an indicator of tectonic deformation, Broad Top coal field, Pennsylvania. *Geological Society of America Bulletin*, 95, 100–108.
- Matyasik I., 1994. Badania geochemiczne warstw menilitowych, inoceramowych i spaskich jednostki skolskiej fliszu karpackiego. *Nafta-Gaz*, 6, 243–244.
- McCartney J.T. & Teichmüller M., 1972. Classification of coals according to degree of coalification by reflectance of the vitrinite component. *Fuel*, 51, 64–68.
- Mukhopadhyay P.K., 1989. Organic petrography and organic geochemistry of Texas Tertiary coals in relation to depositional environment and hydrocarbon generation. W: *Report of Investigations*, Texas Bureau of Economic Geology, 188, The University of Texas at Austin, 1–118.
- Mukhopadhyay P.K., Hageman H. & Gormly J.R., 1985a. Characterization of kerogens as seen under the aspect of maturation and hydrocarbon generation. *Erdoel Kohle-Erdgas-Petrochem*, 38, 7–18.

- Mukhopadhyay P.K., Hatcher P.G. & Calder J.H., 1991. Hydrocarbon generation from deltaic and intermontane fluviodeltaic coal and coaly shale from the Tertiary of Texas and Carboniferous of Nova Scotia. *Organic Geochemistry*, 17, 6, 765–783.
- Semyrka G., 1989. Metodyka i wyniki pomiaru współczynnika refleksyjności wityrynu w profilu fliszowych utworów wiercenia Kuźmina-1 między Sanokiem a Przemyślem. *VII Konferencja Naukowa nt. Petrologii Węgla*, Wydawnictwa AGH, 35–38.
- Świdziński H., 1971. O rozmiarach przesunięć poziomych w północnych Karpatach fliszowych. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 41, 1.
- Tissot B.P. & Welte D.H., 1978. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1–538.
- Tissot B.P. & Welte D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Second revised edition, Springer, Berlin.
- de Vries H.A.W., Habets P.J. & Bokhoven C., 1968. Das Reflexionsvermogen von Steinkohle. II. Die Reflexionsanisotropie. *Brennst.-Chemistry*, 49, 47–52.
- Wdowiarz St., 1960. Ropa naftowa i gaz ziemny na tle geologii Karpat. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 1–45.
- Wdowiarz St., 1985. Niektóre zagadnienia budowy geologicznej oraz ropo- i gazonośności centralnego synklinorium Karpat w Polsce. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 350, 5–52.