

Elżbieta Maria Bilkiewicz

STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

**Geneza gazu ziemnego w utworach dolomitu głównego
w wybranych obszarach polskiego basenu permskiego: badania
izotopów trwałych i pirolizy wodnej**

Cechsztyński basen dolomitu głównego (Ca₂), od czasu odkrycia pierwszego złoża ropy naftowej Rybaki w 1961 roku, jest bardzo ważnym obszarem poszukiwań złóż węglowodorów na Niżu Polskim. Utwory węglanowe Ca₂ występujące u podstawy cyklotemu PZ2 (Stassfurt) zazwyczaj tworzą zamknięty system hydrodynamiczny, izolowany od stropu i spągu poziomami ewaporatowymi, stanowiąc jednocześnie skałę macierzystą i zbiornikową dla złóż ropy naftowej i gazu ziemnego.

Zasadniczym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest wyjaśnienie genezy gazu ziemnego akumulowanego w utworach węglanowych Ca₂ ze złóż samodzielnych oraz ropno-gazowych, zlokalizowanych w południowo-zachodniej części polskiego basenu permskiego. Badaniami objęto jedenaście próbek gazu ziemnego akumulowanego w utworach Ca₂ pochodzącego ze złóż Buk, Jarocin, Kije, Mozów S, Ołobok, Połęcko, Radoszyn, Retno, Tarchały i Wysocko Małe E i cztery próbki gazu wygenerowanego w trakcie eksperymentów pirolizy wodnej (HP). Pochodzenie gazu ziemnego zostało określone przy wykorzystaniu szeregu analitycznych i doświadczalnych badań z zakresu geochemii naftowej – analiz składu cząsteczkowego i składu trwałych izotopów węgla (w CH₄, C₂H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀, *i*-C₄H₁₀, *n*-C₅H₁₂, *i*-C₅H₁₂, i CO₂), wodoru (w CH₄, C₂H₆ i C₃H₈) i azotu (w N₂) w gazie ziemnym, analiz składu cząsteczkowego i trwałych izotopów węgla (w CH₄, C₂H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀, *i*-C₄H₁₀, *n*-C₅H₁₂, *i*-C₅H₁₂, i CO₂) i wodoru (w CH₄, C₂H₆, C₃H₈) w gazie wygenerowanym w czasie eksperymentów HP. W celu scharakteryzowania typu i stopnia przeobrażenia macierzystej materii organicznej wykorzystano wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval próbek skalnych pochodzących z profilu Ca₂, analiz składu izotopowego (^{12,13}C) i elementarnego kerogenu wyseparowanego z próbek skalnych oraz pomiarów refleksyjności rozproszonej materii organicznej.

W niniejszej pracy, po raz pierwszy w Europie, podjęto próbę określenia genezy gazu ziemnego przy użyciu danych składu izotopowego wodoru w etanie i propanie oraz

oceny przydatności tych danych do określania typu i stopnia przeobrażenia macierzystej materii organicznej.

HP jest nowoczesną, eksperymentalną metodą, symulującą procesy naturalnego generowania i ekspulsji węglowodorów, zachodzące w trakcie pogrążania skał macierzystych. Polega ona na ogrzewaniu próbki skalnej w obecności wody. Doświadczenia HP zostały wykonane w Laboratorium Geochemii Naftowej i Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie, które jako pierwsze w Europie i trzecie na świecie, posiada aparaturę do przeprowadzania eksperymentów HP.

Dwa kompozyty do eksperymentów HP zostały przygotowane z połączenia próbek wyselekcjonowanych na podstawie wyników pirolizy Rock-Eval, wykonanej dla 151 próbek skalnych, pochodzących z profilu utworów Ca2 trzynastu odwiertów, zlokalizowanych w pobliżu badanych akumulacji gazu ziemnego. Doświadczenia HP zostały przeprowadzone w warunkach 330 i 355°C w czasie 72 h, co odpowiada wczesnej i późnej fazie termogenicznych procesów generowania ropy. Gazy wytworzone ze skały macierzystej Ca2 posłużyły do identyfikacji węglowodorów gazowych wygenerowanych w procesach termogenicznych, a także do śledzenia zmian składu cząsteczkowego i izotopowego wraz ze wzrostem stopnia dojrzałości materii organicznej.

W metanie, etanie i propanie, wytworzonych w trakcie doświadczeń HP z dwóch różnych typów kerogenu, zaobserwowano nieliniowy trend wartości $\delta^{13}\text{C}$ zestawionych względem liczby atomów węgla w cząsteczkach tych gazów. Oznacza to, że podobny trend obserwowany w węglowodorach w gazie ziemnym, nie może świadczyć o ich złożonym procesie generowania, bez względu na typ kerogenu. Podobne wnioski wypływają z zestawienia wartości $\delta^2\text{H}$ w metanie, etanie i propanie względem liczby atomów wodoru w cząsteczkach tych węglowodorów. Gazy HP wykazują trend linii wypukłych i wklęsłych, które również nie mogą świadczyć o złożonej historii generowania.

Skład izotopowy węgla w gazach węglowodorowych wygenerowanych w trakcie eksperymentów HP odzwierciedla skład izotopowy węgla macierzystego kerogenu, wskazując na to, że typ macierzystej materii organicznej ma znaczny wpływ na wartości $\delta^{13}\text{C}$ tych gazów. Nie zaobserwowano zależności w zmianach wartości $\delta^2\text{H}$ w metanie, etanie i propanie gazów wygenerowanych w trakcie eksperymentów HP w odniesieniu do typu genetycznego kerogenu.

Wzrost dojrzałości materii organicznej w trakcie eksperymentów HP w temperaturach 330 i 355°C jest odzwierciedlony we wzroście wartości $\delta^2\text{H}$ w metanie, natomiast wartości $\delta^2\text{H}$ w etanie i propanie nie wykazują zmian związanych z różnymi warunkami temperaturowymi eksperymentów HP. Wobec tego jedynie wartości $\delta^2\text{H}$ w metanie mogą posłużyć do oceny stopnia przeobrażenia materii organicznej.

Skład trwałych izotopów wodoru w metanie, etanie i propanie nie dostarczył informacji ani o typie genetycznym, ani o procesach mieszania poszczególnych składowych genetycznych w gazach węglowodorowych.

Na obszarze objętym badaniami stwierdzono występowanie dwóch niezależnych grup genetycznych gazów węglowodorowych. Pierwsza grupa genetyczna obejmuje gazy węglowodorowe, które są związane z rozproszoną materią organiczną Ca₂. Gazy te powstały albo w wyniku procesów mikrobialnych i termogenicznych, albo wyłącznie w wyniku procesów termogenicznych. Brak składowej mikrobialnej w złożach, w których występują wyłącznie termogeniczne gazy węglowodorowe, świadczy o tym, że na etapie diagenetycznego generowania gazu ziemnego, pułapki w tych złożach nie były jeszcze uformowane. Natomiast występowanie składowej mikrobialnej w węglowodorach gazowych reszty badanych złóż, wskazuje na to, że akumulowanie gazów w utworach Ca₂ miało charakter kumulatywny. Najpierw pułapki były wypełniane gazem mikrobialnym, a następnie, w wyniku dalszych przeobrażeń termicznych obejmujących cały zakres „okna ropnego”, był generowany i przymigrował gaz termogeniczny, wytworzony głównie z kerogenu II typu. Druga grupa genetyczna obejmuje gazy węglowodorowe dwóch złóż, które nie są genetycznie związane z rozproszoną materią organiczną utworów Ca₂. Gaz ten powstał z wysoko przeobrażonego kerogenu III typu, prawdopodobnie związanego z utworami pensylwanu, a następnie poprzez lokalne strefy uskokowe migrował do pułapek w utworach Ca₂.

Dwie grupy genetyczne dwutlenku węgla zostały wyróżnione w badanym gazie ziemnym. Pierwsza grupa genetyczna obejmuje CO₂ wygenerowany z utworów Ca₂ w wyniku albo termogenicznej dekarboksylacji kerogenu, albo w wyniku procesów mikrobialnej i/lub termochemicznej redukcji siarczanów, które mogą być odpowiedzialne za współwystępowanie siarkowodoru w badanym gazie. Druga grupa genetyczna CO₂ to gaz niezwiązany genetycznie z utworami Ca₂. Został on wygenerowany w wyniku termicznej dekompozycji węglanów, prawdopodobnie wapienia cechsztyńskiego lub nawet prekambryjskich utworów węglanowych.

Azot cząsteczkowy w badanym gazie ziemnym powstał głównie wskutek termicznego rozkładu materii organicznej.